

Э.Э. Лорд  
А.Л. Маккей  
С. Ранганатан

# Новая геометрия для новых материалов



# NEW GEOMETRIES FOR NEW MATERIALS

ERIC A LORD

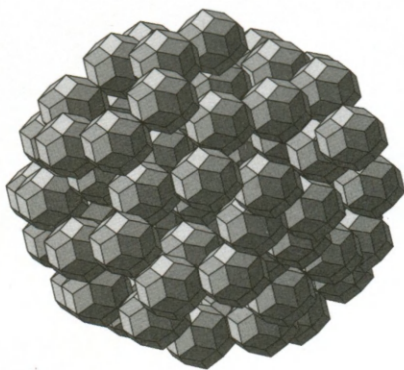
*Department of Metallurgy, Indian Institute of Science, Bangalore, India*

ALAN L MACKAY

*School of Crystallography, Birkbeck College, University of London, London, UK*

S RANGANATHAN

*Department of Metallurgy, Indian Institute of Science, Bangalore, India*



CAMBRIDGE  
UNIVERSITY PRESS

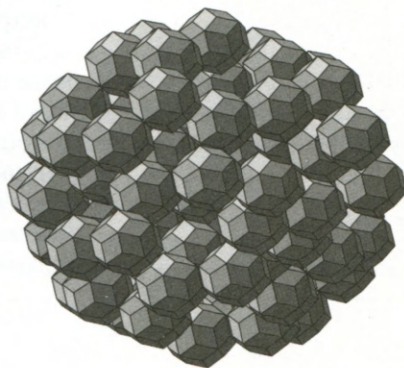
2006



Э.Э. ЛОРД  
А.Л. МАККЕЙ  
С. РАНГАНАТАН

# НОВАЯ ГЕОМЕТРИЯ ДЛЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Перевод с английского к.х.н. Л.П. Мезенцевой  
под редакцией академика В.Я. Шевченко  
и д.ф.-м.н. В.Е. Дмитриенко*



МОСКВА  
ФИЗМАТЛИТ®  
2010

УДК 514.8, 541, 548

ББК 22.37, 22.151

Л78

Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. **Новая геометрия для новых материалов.** / Пер. с англ. к.х.н. Л.П.Мезенцевой под ред. В.Я. Шевченко, В.Е. Дмитриенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 264 с. — ISBN 978-5-9221-1243-7.

Последние достижения в науке привели к созданию новых материалов с уникальными свойствами, главным образом вследствие целенаправленных изменений структуры на атомном уровне. Для описания состояния и формы материи на этом уровне требуются разнообразные математические понятия.

Эта книга дает представление о геометрических идеях, которые развиваются и внедряются в науку о материалах с целью обеспечения визуализации и полного описания упорядочения атомов в трехмерном пространстве. Особое значение придается интуитивному пониманию принципов геометрии, представленных посредством многочисленных иллюстраций. Сложность математических выкладок сведена к минимуму, и для понимания требуются только начальные сведения о векторах и матрицах, что обеспечивает доступное введение в рассматриваемую область знаний.

Эта книга, содержащая еще и подробный список литературы, адресована тем, кто работает в области кристаллографии, физики твердого тела или науки о материалах: исследователям, инженерам, а также аспирантам и студентам старших курсов.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<i>Предисловие к русскому изданию</i> . . . . .	8
<i>Предисловие издателя</i> . . . . .	23
<i>Предисловие</i> . . . . .	24
<b>Глава 1. Введение</b> . . . . .	26
1.1. Атомы . . . . .	26
1.2. Геометрия . . . . .	28
1.3. Кристаллография . . . . .	29
1.4. Обобщенная кристаллография . . . . .	30
1.5. Форма и структура . . . . .	31
<b>Глава 2. 2D-разбиения (мозаики)</b> . . . . .	34
2.1. Мозаики Кеплера . . . . .	34
2.2. Фундаментальные области . . . . .	37
2.3. Топология плоских разбиений . . . . .	38
2.4. Цветная симметрия . . . . .	39
2.5. Мозаики Трюше . . . . .	40
2.6. Аперриодические мозаики . . . . .	42
2.7. Десятиугольник Гуммельт . . . . .	43
2.8. Божественная пропорция и последовательность Фибоначчи . . . . .	47
2.9. Случайные мозаики . . . . .	49
2.10. Сферические разбиения . . . . .	49
2.11. Топология 2D-мозаик . . . . .	53
2.12. Мозаики и кривизна . . . . .	54
2.13. Фуллерены . . . . .	55
<b>Глава 3. 3D-мозаики</b> . . . . .	58
3.1. Решетки и пространственные группы . . . . .	58
3.2. Упаковка правильных и полуправильных многогранников . . . . .	61
3.3. Области Вороного . . . . .	67
3.4. Параллелепипеды Федорова . . . . .	68
3.5. Решеточные комплексы . . . . .	69
3.6. Политетраэдрические структуры . . . . .	71
3.7. Многогранник {3, 3, 5} . . . . .	72
3.8. Упаковки, включающие додекаэдры . . . . .	72
3.9. Асимметричные единицы . . . . .	74
3.10. Модулярная структура . . . . .	76
3.11. Аперриодические мозаики в $E_3$ . . . . .	80

<b>Глава 4. Упаковка кругов и шаров</b>	84
4.1. Упаковка кругов	84
4.2. Плотнейшая кубическая упаковка	86
4.3. Упаковки шаров и сетки	87
4.4. Шаровые упаковки малой плотности	87
4.5. Спираль Бердийка—Коксетера	89
4.6. Случайные упаковки шаров	90
4.7. Шаровые упаковки в многомерных пространствах	92
4.8. Упаковка кругов на сферической поверхности	93
4.9. Упаковка неодинаковых шаров	96
4.10. Упаковки стержней	100
<b>Глава 5. Иерархические структуры</b>	101
5.1. Системы Линденмейера	101
5.2. Фрактальные кривые	102
5.3. Правила инфляции	106
5.4. Другие аperiodические мозаики, получающиеся итерациями	108
5.5. Инфляция 3D-мозаик Пенроуза	109
5.6. Иерархическое разбиение Крамера	111
<b>Глава 6. Кластеры</b>	112
6.1. Кластеры из икосаэдров	112
6.2. Кластер Бергмана	116
6.3. Икосаэдр Маккея	119
6.4. Кластер $\gamma$ -латуни	121
6.5. Кластеры из многогранников Фриауфа	123
6.6. Кластеры из тетраэдров и октаэдров	125
6.7. Икосаэдры и октаэдры	126
6.8. Триаконтаэдрические кластеры	130
6.9. Кристаллоиды	131
<b>Глава 7. Геликоидальные и спиралеобразные структуры</b>	134
7.1. Винтовые оси	134
7.2. Многогранные геликоиды	134
7.3. Кольца многогранников	137
7.4. Периодические тетраспиральи	138
7.5. Периодическая икосаэдрическая спираль	138
7.6. Триангулированные цилиндрические многогранники	140
7.7. Спиральи и политоп $\{3, 3, 5\}$	141
7.8. Нанотрубки	143
7.9. Спиральный филлотаксис	144
7.10. Спиралевидное распределение точек на сфере	150
<b>Глава 8. 3D-сети</b>	155
8.1. Бесконечные многогранники	155
8.2. Однородные сетки	156



8.3. Кольца и координационные последовательности . . . . .	158
8.4. Тетраэдры, связанные вершинами . . . . .	160
8.5. Четырехсвязные сетки . . . . .	162
8.6. Коленчатые валы, зигзаги и пильные цепи . . . . .	164
8.7. Решетки дисклинаций . . . . .	167
8.8. Топологическая классификация разбиений . . . . .	168
8.9. Переплетающиеся сети . . . . .	172
8.10. Усечение . . . . .	174
8.11. Сетки многогранников и лабиринтные графы . . . . .	175
8.12. Полисетки, содержащие единицы пирохлора . . . . .	177
8.13. Расширенные сетки . . . . .	183
<b>Глава 9. Трижды периодические поверхности . . . . .</b>	<b>185</b>
9.1. Минимальные поверхности . . . . .	185
9.2. Шварц и Неовиус . . . . .	187
9.3. Поверхности Шёна . . . . .	190
9.4. Порождающие участки . . . . .	192
9.5. Фундаментальные участки . . . . .	194
9.6. Ромбические, тригональные и тетрагональные варианты . . . . .	195
9.7. Минимальные поверхности и гиперболическая плоскость . . . . .	198
9.8. TPMS с самопересечениями . . . . .	199
9.9. Замоещение трижды периодических поверхностей . . . . .	204
9.10. Седловидные многогранники . . . . .	206
9.11. Другие типы трижды периодических поверхностей . . . . .	209
9.12. Узловые поверхности и поверхности уровня . . . . .	210
<b>Глава 10. Нестандартные атомные конфигурации в металлах . . . . .</b>	<b>213</b>
10.1. Геометрические экскурсы . . . . .	213
10.2. Чистые металлы . . . . .	214
10.3. Сплавы . . . . .	216
10.4. Твердые растворы . . . . .	217
10.5. Интерметаллиды . . . . .	217
10.6. Квазикристаллы . . . . .	219
10.7. Интерметаллиды со сложной структурой . . . . .	225
10.8. Металлические стекла . . . . .	227
10.9. Нанокристаллы . . . . .	229
10.10. Спирали . . . . .	230
10.11. Клатраты . . . . .	231
10.12. Заключение . . . . .	231
<b>Приложение: Как обращаться с новой геометрией . . . . .</b>	<b>232</b>
<b>Литература . . . . .</b>	<b>234</b>
<b>Именной указатель . . . . .</b>	<b>252</b>
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>258</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ к русскому изданию

---

Великие люди живут среди нас! Эту истину, изреченную Вольтером еще в 18 веке, осознаешь и в наше время, наблюдая жизнь и деяния Алена Маккея, одного из великих кристаллографов современности. В своей последней книге «Эклектика», в которой собраны избранные публикации начиная с 1960 г., он пишет: «Однажды один мой коллега представил меня как “хорошо известного эклектика”, и я принял это определение».

По тексту «Большого Энциклопедического словаря» (М., 1987), эклектика — это соединение разнородных, часто противоположных принципов, взглядов, теорий и т. п. Однако для того чтобы осуществить такое соединение, необходимо по меньшей мере знать эти различные мнения, принципы, взгляды, теории и т. п.



В.Я. Шевченко и А. Маккей у дома А. Маккея в Лондоне 6 сентября 2006 г.  
(А. Маккею 80 лет)



Энциклопедические знания А. Маккея, свойственные английской школе натурфилософии, сочетаются у него с парадоксальностью ума, тоже не последней чертой представителей этой школы. Так что же совершил А. Маккей в науке о строении вещества?

В своем письме к С. Вольфраму (S. Wolfram. A new kind of science, 2002) от 22.12.02, которое он переслал мне 20 июля 2009 г., Маккей пишет: «Мой общий тезис заключается в том, что ненормальный успех кристаллографии увековечил мнение о том, что кристалл рассматривается как множество атомов в пространстве, в соответствии с той или иной пространственной группой. Использование дифракции рентгеновских лучей подчеркивает периодичность, так как это дает периодические пятна. Обычно говорят, что все является в большей или меньшей степени кристаллическим, потому что дает дифракционные отражения. Вещества со структурой, не дающей резких пятен, — это “плохие кристаллы”, не *suī generis*.

Я пытался изменить эту точку зрения, исследуя роль локального порядка в образовании регулярной структуры.

Если мы добавляем атомы к кластеру, то это обычно рано или поздно дает периодичность. Данное утверждение еще ждет строгого доказательства. На самом деле все структуры — биологические или неорганические — являются иерархическими. Кристаллы являются скорее аномалией, так как одно правило формирует их от единственного атома до молекулярной структуры (это правило трансляционной инвариантности). Существуют ли другие правила для других объектов? Для биологических объектов существует код ДНК (далеко не для всех). Каковы правила для неорганических веществ, кристаллических и некристаллических? Как найти эти правила и где они записаны? Ключевая идея заключается в том, что структура и информация тесно связаны друг с другом.

В связи с неорганической структурой можно задать тот же вопрос, что и в случае биологической. Принимая во внимание сравнимую сложность некоторых минералов и молекул белков, можно спросить: «Есть ли гены у паулингита?» Сегодня мы можем утверждать, что отрицательный ответ невозможен. Это само по себе является первым шагом в решении проблемы самоорганизации неорганических веществ.

Математический аппарат для обобщения этой идеи был разработан Делоне в 1930 г. и основывался на использовании разбиений Вороного, а не на концепции элементарной ячейки Федорова. Если локальное упорядочение охватывает несколько атомных радиусов, необходимо, чтобы весь объем был кристаллическим (и соответственно имел свою пространственную группу). Упорядочение на меньших расстояниях (в соответствующий икосаэдрический порядок) может привести к квазикристаллам. Я оказался неспособным развить идею о квазикристаллах, которая появилась у меня за несколько лет до того, как они были обнаружены экспериментально.

Опасность быть впереди своего времени сравнима с опасностью бежать впереди паровоза. Это была работа одиночки».

Таким образом, главный смысл реформ кристаллографии, предлагаемых А. Маккеем, заключается в развитии идеи о связи структуры и информации. В разное время А. Маккей давал этому разные названия — «обобщенная кристаллография», «структурная химия» и т. п.

Так или иначе эти идеи высказывались и ранее. Например, в 1967 г. Ф. Лавес показал, что в отсутствие других доминирующих факторов структура металлов обычно определяется несколькими геометрическими принципами, из которых важнейшим является стремление к наиболее плотному заполнению пространства и к высшей симметрии, а также к образованию наибольшего числа связей между атомами.

**Главным принципом структурообразования для этих кристаллов является принцип плотного заполнения пространства.**

У. Пирсон предложил способ записи структур интерметаллидов с помощью кодов, характеризующих упаковки атомных слоев.

А. Маккей осуществил дальнейшее развитие идеи описания структур неорганических кристаллов, опираясь прежде всего на ключевую концепцию «грамматики» неорганических и биологических структур. «Буквами» в этой грамматике являются атомы, а «словами» — мельчайшие кластеры связанных атомов (фундаментальные нанокластеры).

Идея возникновения сложных структур за счет самоорганизации отдельных компонентов вследствие их локального взаимодействия, а не влияния внешних факторов, лежит в основе действия «клеточных автоматов». Образование структур не носит произвольного характера и не может быть случайным.

Я хотел бы сделать в этом месте некоторое отступление. Когда мы с А. Маккеем обсуждали первый раз написанную им совместно с Э. Лордом и С. Ранганатаном книгу «Новая геометрия для новых материалов», я сгоряча сказал ему, что в ней нет ни новой геометрии, ни новых материалов, потому что рассмотрены структуры некоторых веществ, которые синтезированы довольно давно. Наиболее важным в книге является ее методология, стремление к изменению концептуальных основ обобщенной кристаллографии. Второе замечание заключалось в том, что очень мало сказано о свойствах нанопространства, наномира.

**Наномир — это часть пространства, в котором из атомов путем самоорганизации формируется вещество, живое или неживое.**

Фундаментальной характеристикой вещества является его структура. *Структура* (строение, расположение, порядок) — это совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях.

Это определение вводит в мир структурной химии геометрию как мероопределение пространства. Нужно подчеркнуть, что и постановка задачи, и ее решение давно (сотни лет назад) представлены математиками, и это научное богатство использовано нами едва ли на десять процентов. Известна задача И. Кеплера о плотнейшей упаковке одинаковых шаров (1611 г.). Д. Гильберт в 1900 г. определил проблему (№ 18) о заполнении пространства конгруэнтными многогранниками. Он, в частности, писал: «Представляется желательным исследовать вопрос: существует ли также и в  $n$ -мерном евклидовом пространстве только конечное число существенно различных типов групп движений с фундаментальной областью. Фундаментальная область каждой группы движений вместе с конгруэнтными ей областями, определяемыми этой группой, дает, очевидно, заполнение пространства без пробелов. Возникает при этом воп-



рос: существуют ли, кроме того, такие многогранники, которые не являются фундаментальными областями группы движений и с помощью которых все же возможно заполнить все пространство без пробелов соответствующим укладыванием конгруэнтных экземпляров этих многогранников? Я укажу здесь на связанный с этим вопрос, важный для теории чисел, а возможно, полезный в будущем даже для физики и химии: как можно наиболее плотным образом расположить в пространстве бесконечное множество одинаковых тел заданной формы, например шаров заданного радиуса или правильных тетраэдров с данным ребром (или в предписанном положении), т.е. расположить так, чтобы отношение заполненной части пространства к незаполненной было по возможности наибольшим?

*Арифметические знаки* — это записанные геометрические фигуры, а *геометрические фигуры* — это нарисованные формулы, и никакой математик не мог бы обойтись без этих нарисованных формул, так же как и не мог бы отказаться при счете от заключения в скобки или их раскрытия или применения других аналитических знаков.

Применение геометрических фигур в качестве средства строгого доказательства предполагает точное знание и полное владение теми аксиомами, которые лежат в основе теории этих фигур, и поэтому для того, чтобы эти геометрические фигуры можно было включить в общую сокровищницу математических знаков, необходимо строгое аксиоматическое исследование их наглядного содержания.

...мы и в арифметике, совершенно так же, как и в геометрии, сначала пользуемся некоторым мимолетным, бессознательным, не вполне отчетливым комбинированием, опирающимся на доверие к некоторому арифметическому чутью, к действенности арифметических знаков, — без чего мы не могли бы продвигаться в арифметике, точно так же, как мы не можем продвигаться в геометрии, не опираясь на силы геометрического воображения».

Главная проблема связана с задачей упаковки шаров в евклидовом пространстве размерности 1, 2, 3, 4, 5, ... Если дано большое число равных шаров, как наиболее эффективно (или наиболее плотно) упаковать их вместе?

Близкая к этой задача — это проблема числа касаний, которая заключается в определении того, как много шаров могут быть упакованы, чтобы они все касались одного центрального шара того же размера.

Проблема покрытий связана с нахождением наиболее плотной упаковки шаров равного размера в  $n$ -мерном пространстве. Проблема квантизации — важная для аналогово-числовых преобразований (или сжатия информации) — заключается в исследовании размещения точек в пространстве таким образом, чтобы средний второй момент ячеек Вороного был наименьшим. Решение данных проблем приводит к формированию решеток из шаров. Решетки описываются квадратичными формами и, таким образом, мы, решая эти задачи, имеем дело с классификацией квадратичных форм.

Разумеется, все эти проблемы связаны с химией, так как кристаллографы исследуют трехмерное пространство, однако нам кажется, что указанные выше проблемы переведут кристаллографию в её  $n$ -мерный аналог. Недавние открытия квазикристаллов позволяют рассматривать их как объекты на 4-, 6- и 8-мерных решетках.

Пространство не является пассивнымместилищем, хотя так считал Б. Риман, сценой, на которой разыгрывается материальная деятельность. Свойства и качества пространства непрерывно изменяются. Числовая характеристика пространства, определяющая набор свойств и качеств, называется мерностью.

Математики обобщили понятие шара и задачу об упаковке шаров на  $n$ -мерное пространство и рассматривают объекты, называемые  $n$ -мерными шарами, алгебраическое описание которых напоминает алгебраическое описание обычных шаров. Оказалось, что поиск плотной упаковки шаров в  $n$ -мерном пространстве математически эквивалентен разработке конечного множества закодированных цифрами сообщений, которые допускают их передачу без искажений при минимальных затратах энергии.

Если канал связи не имеет памяти, число шагов декодирования с увеличением длины  $n$  каждого слова возрастает не экспоненциально ( $2^n$ ), а лишь как  $n^2$ . Используя иерархические принципы кодирования—декодирования, можно понизить вычислительную сложность до  $\sim n$ .

И кодирование, и декодирование осуществляются шаг за шагом по восходящим ступеням иерархии. На низшем уровне простые символы (алфавит) формируются в блоки (слова). Затем на втором уровне каждый из блоков (слов) рассматривается как новый символ, и эти новые символы вновь группируются в блоки (предложения). Размещая в  $n$ -мерном пространстве в определенном порядке некие точки, мы тем самым по их взаиморасположению определяем дальнейшие пути самоорганизации системы, используя чисто геометрические операции. *Таким образом, смыкаются информатика и строение.* Наука о построении вещества основана на самоорганизации атомов сначала в точные конфигурации, а затем по принципу клеточного автомата — в более сложные по иерархии структуры: вначале в наночастицы, а затем в макромолекулы и макрообъекты.

В формальном математическом аппарате геометрии заложено пространственное мероопределение и мера информации. Эти мероопределения составляют аксиоматическую базу обобщенной кристаллографии (по Маккею). Мероопределения пространства и информации должны по возможности соответствовать их определениям в других областях науки.

*Существует математическая задача о редчайшем покрытии:* как наиболее экономно расположить одинаковые шары в пространстве, чтобы каждая точка в пространстве оказалась внутри или на границе хотя бы одного из них.

Стратегия упаковки шаров в тетраэдральные комплексы до тех пор, пока это возможно (такую стратегию можно назвать «жадным» алгоритмом), приводит в конце концов к неудачному ходу. На определенном шаге процедуры возникает такая конфигурация шаров, которая уже неспособна поглотить очередной шар без увеличения просвета между ними. Таким образом, хотя «жадный» алгоритм и порождает оптимальную упаковку шаров в небольшой области, размеры которой не превосходят нескольких их диаметров, в конечном счете он приводит к менее плотной упаковке, чем гранецентрированная кубическая. При этом возникают ситуации, когда отношения различных частей многогранника становятся иррациональными.

Интерес к числам и их связи с объектами природы возник еще во времена глубокой древности.



Обнаружение того факта, что отношение диагонали единичного квадрата к его стороне является иррациональным числом, было одним из скандалов античной математики.

Отношение ребра куба к ребру вписанного икосаэдра также является иррациональным числом, называемым золотым числом  $\tau$ :  $\tau = (1 + \sqrt{5}) / 2 = 1,618034...$  Оно играет в кристаллографии такую же роль, как число  $e$  в физике. В ряду Фибоначчи 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, ..., где каждый член является суммой двух предыдущих, отношение двух последовательных членов сходится к  $\tau$ .

Полагая, что мир — это числа, пифагорейцы утвердили тем самым тезис о неразрывной связи вещей и чисел. Особенно велик их вклад в теорию пропорций и развитие проблем структурности, симметрии и гармонии природы. Числа  $e$ ,  $i$ ,  $\pi$ ,  $\tau$ , ... входят в различных сочетаниях в основные уравнения физики и химии. Золотое число  $\tau$  является фундаментальным для геометрии тел с симметрией пятого или десятого порядков, так как это длина диагонали правильного пятиугольника с единичной длиной ребра, а также радиус окружности, описанной около правильного десятиугольника с единичной длиной ребра. Поскольку большинство построений в структурной кристаллографии являются чисто геометрическими, то, разумеется, многие из вышеупомянутых чисел используются в этих построениях как фундаментальные отношения размеров многогранников. Тот факт, что все эти числа иррациональны, означает, что в евклидовом пространстве ( $E_3$ ) мы наблюдаем проекции фундаментальных многогранников из пространств высшей размерности.

Один из естественных способов возникновения правильных многомерных конфигураций связан с иррациональностью длин в 3-мерных фигурах. Конкретный пример возникает, если обратиться к правильному икосаэдру.

Рассмотрим 12 вершин правильного икосаэдра с центром в нуле. Пусть это будут  $\pm \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_6$ . Если икосаэдр нормирован так, что  $\mathbf{r}_i$  лежат на единичной сфере, то при  $i \neq j$  скалярные произведения равны

$$(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j) = \pm 1 / \sqrt{5}.$$

Иррациональность  $\sqrt{5}$  приводит к тому, что «решетка», порожденная векторами  $\mathbf{r}_i$  (вершинами икосаэдра), не будет настоящей решеткой, т. е. множество точек вида

$$m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 + \dots + m_6 \mathbf{r}_6,$$

где  $m_i$  — произвольные целые числа, не будет дискретной подгруппой в  $E_3$ , а будет там всюду плотной подгруппой, изоморфной  $Z^6$ . Оказывается, что это множество будет решеткой не над кольцом целых чисел  $Z$ , а над кольцом целых чисел в квадратичном поле  $Q(\sqrt{5})$ . Его также можно рассматривать как настоящую решетку в 6-мерном евклидовом пространстве  $E_6$ . Таким образом, правильный икосаэдр, который часто встречается в структурной химии, естественным образом приводит к 6-мерным евклидовым решеткам.

Еще более интересен случай правильного 4-мерного 120-вершинника. Точно так же некоторые скалярные произведения между некоторыми вершинами будут иррациональностями, связанными с «золотым» сечением, то есть снова с  $\sqrt{5}$ . Опять целочисленные комбинации вершин этой фигуры можно понимать как 8-мерную евклидову решетку. Оказывается, что эта 8-мерная решетка тесно свя-

зана со знаменитой решеткой  $E8$  и с 8-мерной фундаментальной конфигурацией Коркина–Золотарева, дающей минимум энергии взаимодействия (см. таблицу).

Таким образом, наномир существует в пространствах высшей размерности и является сугубо рациональной системой.

Конечные множества  $X$  единичной сферы  $\Omega$  часто называют сферическими кодами. Обычно рассматривают такие коды, у которых все взаимные расстояния между парами точек  $x_1, x_2$  большие. Важный инвариант  $\rho(x) = \min_{x_1 \neq x_2} (\rho(x_1, x_2))^2$  — минимальный квадрат расстояния, лежащий в основе римановой геометрии.

Код называется оптимальным, если он обладает максимальным  $\rho$  среди всех  $X$  с заданным числом точек. Таким образом, оптимальный код из  $M$  точек — это такая конфигурация из  $M$  точек единичной сферы  $\Omega$ , у которой квадрат минимального расстояния между парой точек — наибольший из возможных. Правильный икосаэдр является единственным оптимальным сферическим кодом мощности 12.

Это означает прежде всего, что большинство многогранников, заполняющих пространство без щелей и перекрытий, находится в пространстве другой мерности.

**Надо искать такое пространство, в котором все расстояния определяются рациональными числами.**

Поиск плотнейших упаковок шаров в многомерных пространствах сильно упрощается, если сосредоточить внимание лишь на самых регулярных конфигурациях — так называемых решетчатых упаковках.

Таблица

## Известные фундаментальные конфигурации и 600-ячеечник

( $n$  — размерность евклидова пространства,  $N$  — полное число точек (шаров) в конфигурации,  $M$  — показатель степени полинома Эрмита)

$n$	$N$	$M$	Скалярное произведение	Геометрический образ
2	$N$	$N-1$	$\cos(2\pi j/N)$ для $1 < j < N$	$N$ -угольник
$n$	$n+1$	2	$-1/n$	Симплекс
$n$	$2n$	3	$-1, 0$	Политоп
3	12	5	$-1, \pm 1/\sqrt{5}$	Икосаэдр
4	120	11	$-1, \pm 1/2, 0, (\pm 1 \pm \sqrt{5})/4$	600-ячеечник
8	240	7	$-1, \pm 1/2, 0$	Решетка $E8$
7	56	5	$-1, \pm 1/3$	Касания
6	27	4	$-1/2, 1/4$	Касания
5	16	3	$-3/5, 1/5$	Касания
24	196 560	11	$-1, \pm 1/2, \pm 1/4, 0$	Решетка Лича (упаковка)
23	4600	7	$-1, \pm 1/3, 0$	Касания
22	891	5	$-1/2, -1/8, 1/4$	Касания
23	552	5	$-1, \pm 1/5$	Сферические коды
22	275	4	$-1/4, 1/6$	Сферические коды
21	162	3	$-2/7, 1/7$	Сферические коды
22	100	3	$-4/11, 1/11$	Сферические коды
$q \frac{q^2+1}{q+1}$	$\frac{(q+1)}{(q^2+1)}$	3	$-1/q, 1/q^2$	Графы



Особо плотная упаковка шаров, называемая *E8*, была открыта в последней трети XIX века русскими математиками А. Коркиным и Е. Золотаревым, а также английским юристом и математиком-любителем Т. Госсетом. Центры шаров в упаковке *E8* лежат в точках, все координаты которых — только целые или полуцелые числа; при этом сумма координат каждой точки должна быть целым числом. Имеется 240 таких точек.

*E8* — плотнейшая решетчатая упаковка в восьмимерном пространстве, а некоторые сечения *E8*, названные *E6* и *E7*, являются плотнейшими решетчатыми упаковками в шести и семи измерениях. Число шаров, касающихся одного шара в *E8*, равно 240, число касаний в 24-мерном случае составляет 196 560 (в *E3* — 12).

Решетка Лича оказала неоценимую помощь специалистам по теории групп в построении некоторых конечных простых групп. Эти группы являются «строительными блоками», из которых можно «собрать» любую группу, состоящую из конечного числа элементов. Простые группы играют в теории групп такую же роль, как простые числа в теории чисел или химические элементы — в химии.

Если при помощи решетки Лича можно строить плотные упаковки «сверху-вниз», то соблазнительно узнать, нельзя ли построить решетку Лича «снизу-вверх», то есть исходя из плотных упаковок в низших размерностях. Оказывается, такое построение возможно, его можно назвать «слоеной» упаковкой. Слоеные решетки приводят к плотнейшим возможным упаковкам вплоть до размерности 8.

На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми шарами, а молекулы — многогранниками более сложной формы и рассматривать упаковку таких шаров или многогранников. Формально-геометрическое рассмотрение — это исследование их формы и симметрии, а также их связи с пространственной симметрией кристалла.

Как же связана химическая формула вещества с его строением?

Во многих случаях атомы объединяются в некоторые устойчивые группировки, которые сохраняются как целое и в кристалле, и тогда эти группировки удобно и закономерно рассматривать как структурные единицы кристаллов.

Связана ли пространственная симметрия структуры, возникающей из данных структурных единиц, с точечной симметрией этих структурных единиц? Образуя кристалл, атомы или более сложные структурные единицы занимают определенные положения в элементарной ячейке, располагаясь по одной или нескольким правильным системам точек общего или частного положений. Известно множество примеров, когда такая связь имеет место.

Возникновение симметричного подхода к анализу строения самых разнообразных объектов природы также ведет начало еще от геометрии и эстетики древних.

**Симметрия — это инвариантность, саморавенство объектов.**

Почему симметрия выступает почти во всех конструкциях и закономерностях неживой и живой природы, прежде всего в наномире?

Исходным здесь может быть представление о конечном наборе фундаментальных конфигураций, из которых построены более крупные единицы на том или ином уровне организации материи (см. таблицу).

Однако одно равенство объектов само по себе еще не есть симметрия. Должно быть и равенство (в общем случае взаимодействия) в геометрии — равенство взаимного расположения равных частей.

Нужно отметить еще одно обстоятельство, которое связано с химической формулой вещества. Например, в кристаллах, имеющих простые формулы типа  $AХ$ ,  $AХ_2$  и т. п., все атомы могут разместиться по высокосимметричным позициям и структуры обычно имеют высокую симметрию. Если же сортов атомов много, то таких позиций попросту не хватает и симметрия структуры понижается. Поэтому обычно чем сложнее химическая формула неорганического соединения, тем ниже симметрия его кристаллической структуры.

Простейшее условие, вытекающее из трансляционной симметрии, — это наличие в элементарной ячейке общего числа атомов, равного или кратного числу атомов в химической формуле, или, как говорят, целого числа формульных единиц. Действительно, ячейка не может содержать части атомов формульной единицы, так как тогда она не была бы геометрической единицей повторяемости. Обычные значения числа формульных единиц в ячейке — 1, 2, 4, в кубических, тригональных и гексагональных структурах еще и 3, 6, ...

Удалось построить несколько важных простых групп, рассматривая множество всех жестких вращений и отражений решетки Лича, оставляющих неподвижным некоторый центральный шар и переставляющих окружающие его шары. Это множество операций называют группой асимметрии данной упаковки.

Группа симметрии Лича имеет порядок, то есть число элементов симметрии, около  $8 \cdot 10^{18}$ . Одна из последних конечных простых групп оказалась еще больше группы Конвея и была прозвана «монстром». Число элементов этой группы составляет порядка  $8 \cdot 10^{33}$ .

Из этого рассмотрения следует, что возможное число химических веществ весьма велико (практически бесконечно).

Таким образом, полно игрушек не на полу комнаты (известное выражение Р. Фейнмана), а в решетке корней  $E_8$ . **Это кладовая природы.**

Рассмотрим некоторые практические вопросы формирования первичных структур.

Имеется много замечательных и важных конфигураций точек на сфере, например вершины икосаэдра или минимальные векторы  $E_8$ , или решетка Лича. Если расположить на сфере некоторые одинаково заряженные частицы, они смогут сами распределиться на поверхности. Разумеется, они будут двигаться так, чтобы достичь минимума потенциальной энергии (будем считать, что кинетическая энергия упорядочения удалена из системы зарядов, то есть задача является статической). Не требуется в этом случае и учета времени как одной из пространственных координат, поскольку распределение точек всегда будет оставаться оптимальным. Понятие оптимальности восходит к теории вариационного исчисления. В 1744 г. П. Мопертюи выдвинул принцип наименьшего действия, согласно которому количество действия, «которое допускает произведенное изменение, является наименьшим возможным». Мы также будем рассматривать абсолютный минимум, хотя некоторые частицы могут застрять в локальном минимуме. Эта задача является фундаментальной проблемой экстремальной геометрии, если она решается в пространстве произвольной размерности и с произвольной потенциальной функцией.



Все точные конфигурации являются  $M$ -дизайнами, то есть являются не просто сферическим кодом, но и набором корней некоторого полинома (полинома Эрмита) степени  $M$ . В таблице представлены все возможные фундаментальные конфигурации и 600-ячеечник.

Всякая система точек, в которой функция сохраняет постоянное значение, образует непрерывное многообразие меньшего числа измерений, чем область определения этой функции. Эти многообразия при изменении значения функции непрерывно переходят одно в другое, поэтому можно считать, что из одного из них получаются все остальные (причем происходит это так, что каждая точка одного переходит в определенную точку другого многообразия), для которых определение положения требует указания бесконечного ряда или даже непрерывного множества числовых данных. Примером такого рода могут служить многообразия, образованные функциями в данной области, контурами геометрических фигур и т. п.

Например, исследуя атомную структуру различных комплексных сплавов переходных металлов, известных ныне как фазы Франка—Каспера, Франк и Каспер изучили возможность заполнения пространства регулярными тетраэдрами. Телесный угол регулярного тетраэдра составляет около  $70,5^\circ$ , так что пять тетраэдров могут иметь общее ребро, однако есть маленькая щель, которую можно закрыть, уменьшая длину общей грани, пока угол не станет равным  $72^\circ$ . Мы получим пентагональную бипирамиду с десятью треугольными гранями.

Подобно этому двенадцать регулярных тетраэдров могут иметь общую вершину, а щель между ними может быть закрыта небольшой деформацией. Мы получим регулярный икосаэдр.

Коксетер предложил расширение концепции правильных многогранников. Правильный многогранник обычно определяют как цикл вершин 1, 2, 3 ... и граней 12, 23, 34 и т. п., полученных из одной точки путем вращения.

Коксетер предложил заменить вращение более общей операцией изометрии (сохраняющей трансформацию). Винтовая трансформация генерирует винтовой многоугольник (многоугольную спираль) — бесконечную последовательность вершин и граней. Спираль Коксетера построена так, что каждые четыре ближайшие вершины образуют регулярный тетраэдр.

Одним из наиболее важных механизмов покрытия пространства многогранниками является **стеллейшен**.

**Стеллейшен** — это процесс создания новых многоугольников (в плоскости), новых многогранников в трехмерном пространстве или, в общем случае, новых политопов в  $n$ -мерном пространстве. Процесс состоит из расширения элементов, таких как грани или ребра (обычно симметрично), до тех пор пока они не встретятся. Новую фигуру называют **стеллейшен** исходной фигуры. В 1619 г. Кеплер построил из додекаэдра два других звездчатых многогранника (многогранники Кеплера—Пуансо).

Новые объемы пространства в новом многограннике называют ячейкой. В случае икосаэдра грани можно расширить последовательно и ячейки формируют вокруг исходного икосаэдра много слоев, которые называют оболочкой. Различные комбинации этих оболочек образуют различные стеллейшен, но не все возможные комбинации приемлемы. Вопрос: какие именно приемлемы?

Два теоретических приближения, вместе или по отдельности, используются для квазипериодического заполнения пространства. В концепции «укладки строительных блоков» используются два ромбоэдра, которые заполняются атомами, как в концепции «элементарной ячейки» для периодических структур. Было также предложено рассматривать квазипериодические укладки как проекции периодических решеток (например, кубических) из пространств высшей размерности.

Другое приближение, развиваемое нами, основано на концепции нанокластеров атомов (фундаментальных конфигураций), связанных тем или иным образом, для построения структур обычно икосаэдрической или декагональной симметрии.

Кластеры наиболее близки к реальной картине развития структуры от локального порядка до периодической структуры. В этом случае концепция элементарной ячейки не нужна. Действительно, оболочки атомов добавляются к внутренней конфигурации из 12 или 13 атомов икосаэдра. Мы можем отметить построенный таким образом 54-атомный икосаэдр Маккея или 44-атомный кластер Бергмана, или триаконтаэдр Полинга (рис. 1).

Кристиан Жано (C. Janot) обратил внимание на то, что объединяющиеся кластеры сами ведут себя как «большие» атомы.

Правильные тетраэдры могут быть упакованы в сферическом пространстве  $S_3$ , гиперсфере в евклидовом пространстве  $E_4$ , вершины будут составлять регулярный политоп  $\{3, 3, 5\}$ . Это значит, что различные кластеры, построенные в нашем трехмерном пространстве из слегка искаженных тетраэдров, существуют в этом политопе без деформаций. Политоп  $\{3, 3, 5\}$  имеет 120 вершин, 720 ребер, 1200 треугольных граней и 600 ребер тетрагональных ячеек. Пять тетраэдров вокруг каждого ребра и двенадцать вокруг каждой вершины образуют правильный икосаэдр.

В сферическом представлении политопа ребра, грани и ячейки лежат в  $S_3$ . Ребра тогда представляют собой части большого круга. Путь визуализации политопа следующий. Возьмем, для простоты, точку  $(1, 0, 0, 0)$  как центр и рассмотрим другие вершины, которые ее окружают. Первая ячейка — это икосаэдр, тогда как 20 вершин, лежащие над гранями первой ячейки, образуют додекаэдр. Третья ячейка — большой икосаэдр, получающаяся последовательность атомов такая же, как в кластере Бергмана. Вершины следующей ячейки все лежат на большой сфере  $S_3$ . Эта сфера содержит 30 вершин, образующих икосидодекаэдр (то есть архимедов многогранник, вершины которого лежат на средних точках ребер икосаэдра).

Поворот в  $E_4$  вокруг фиксированной точки (или поворот  $S_3$ ) наиболее просто и элегантно выражается в терминах кватернионов. Математический аппарат кватернионов включает в себя представления о левой и правой трансляции Клиффорда и левом и правом расслоении Хопфа.

Трехмерный аналог диагонального кластера получается проекцией 6-мерного гиперкуба; 64 вершины гиперкуба проецируются в 32 вершины ромбического триаконтаэдра и 32 внутренние вершины; 32 внутренние вершины являются вершинами пентагонального додекаэдра с икосаэдром внутри. Стеллейшен малого пентагонального додекаэдра дает 12 вершин 5-го порядка, стеллейшен малого икосаэдра дает 20 вершин 3-го порядка (рис. 2).



$n$	polyhedron
4	Tetrahedron
5	Pentahedron
6	Hexahedron
7	Heptahedron
8	Octahedron
9	Nonahedron
10	Decahedron
11	Undecahedron
12	Dodecahedron
14	Tetradecahedron
20	Icosahedron
24	Icositetrahedron
30	Triacontahedron
32	Icosidodecahedron
60	Hexecontahedron
90	Enneacontahedron

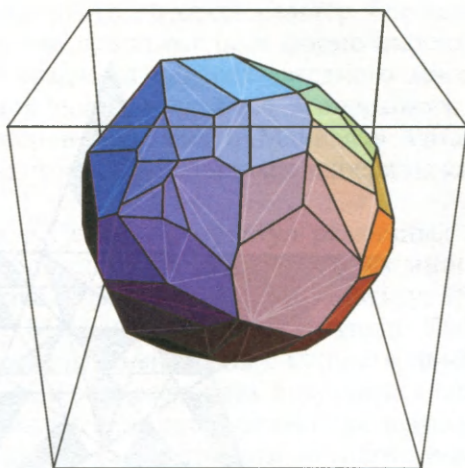


Рис. 1а. Образцы многогранников с различным числом граней

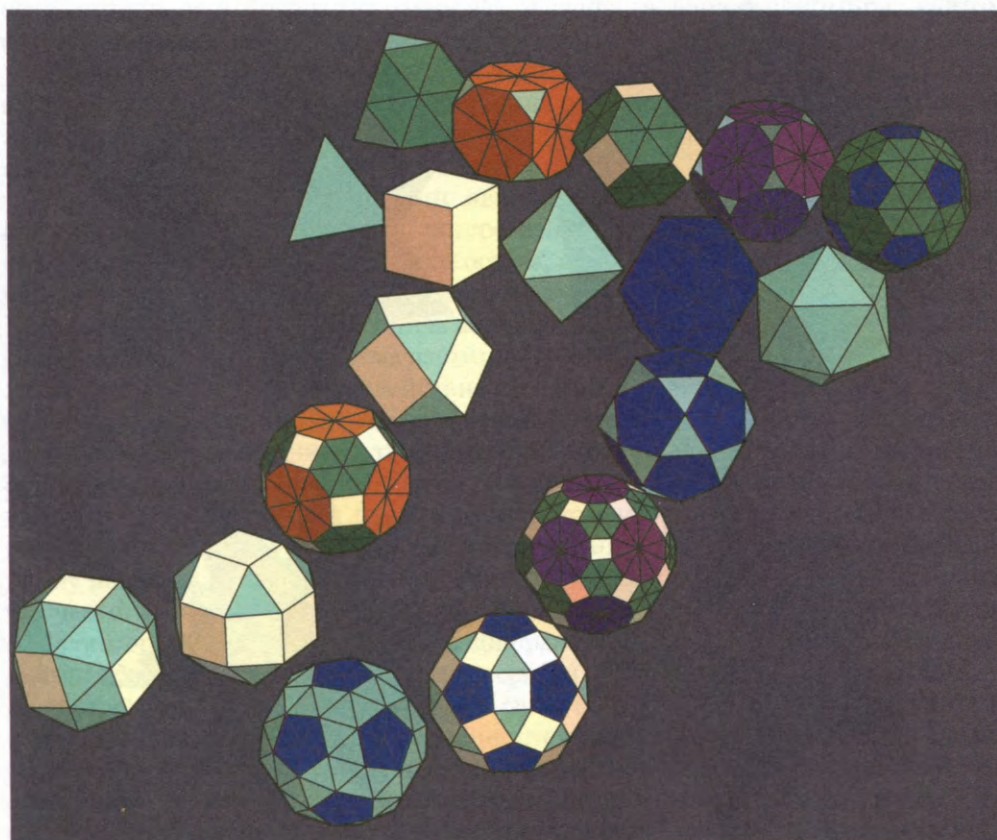


Рис. 16. Различные регулярные многогранники, построенные на основе пяти платоновых тел

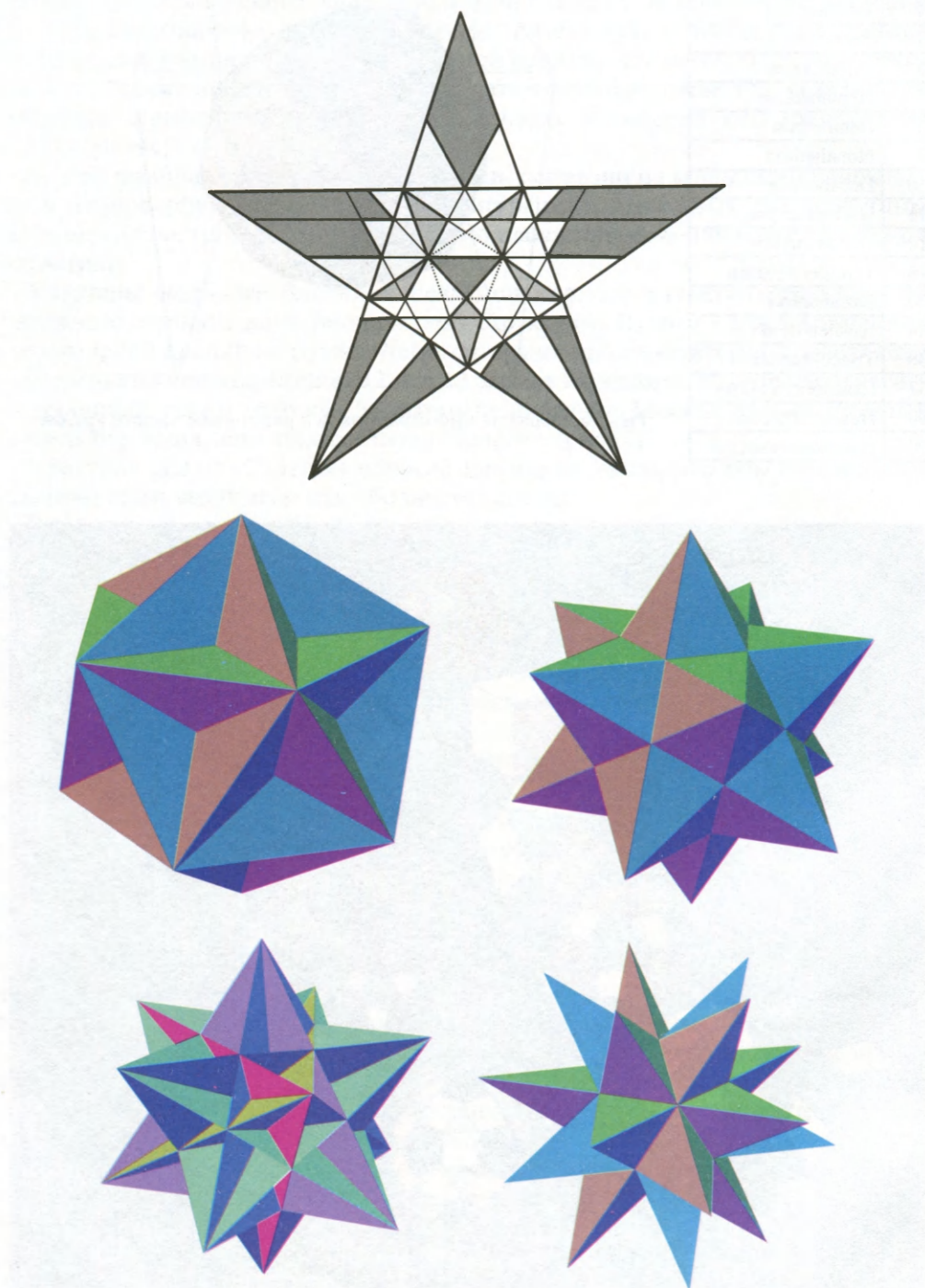


Рис. 2. Стеллейшен грани икосаэдра и построение новых многогранников



Удивительным свойством модели (в которой кластер Бергмана является базовой единицей) является то, что субструктура в форме икосаэдра Маккея также присутствует. Она расположена в центрах звездного многогранника, что свидетельствует об огромной роли **стеллейшен** в операциях заполнения пространства. Появление кластеров Бергмана и Маккея в одной и той же структуре было отмечено в модели перекрывающихся икосидодекаэдрических кластеров.

Попытки построить модели регулярных структур различных химических веществ привели к появлению большого числа структурных многогранников и кластеров — Frank, 1952; Bernal, 1959; Kasper, 1959; Mackay, 1977; Gaskell, 1978; Egami, 1984; Miracle, 2003; Ma 2006, кластеров: Bergman, Kuo и Tsai. Все они являются производными от фундаментальных конфигураций (таблица).

Совсем недавно обнаружен в интерметаллидах еще один кластер (Blatov, 2009). Развитые представления значительно расширяют поле деятельности классической кристаллографии, позволяя рассматривать не только новые объекты исследования, но и их количественные характеристики.

В заключение считаем необходимым привести сводку результатов, полученных за последнее десятилетие и не вошедших в книгу. Все они сконцентрированы в области нанометрических масштабов и оказались настолько необычными, что позволили говорить о существовании наномира, «пятом» состоянии вещества.

Структурная общность в наносостоянии биологических, органических и неорганических веществ снимает ограничения на взаимодействие между ними. Мы назвали это явление конвергенцией, что, в сущности, свидетельствует в пользу гипотезы о единой картине происхождения вещества, живого или неживого.

Важным этапом исследований явилось открытие в 1999 г. наночастиц-кентавров двуокиси циркония с когерентными границами между различными фрагментами (другого химического состава, структурной ориентации и т.п.). Это приводит к выводу о том, что понятие «фазы» в наносостоянии неприменимо. Ранее об аналогичных наблюдениях сообщал нобелевский лауреат П.-Ж. де Жен. Предложенные им биполярные частицы (янус-частицы) вольфрам—золото указывают на локальное взаимодействие атомов (и даже групп атомов) и формирование новых частиц. В своей нобелевской лекции И.Р. Пригожин указал, что даже на основе имеющихся теоретических представлений прямой переход от описания процессов (необратимых, разумеется) на макроскопическом уровне к описанию процессов на микроскопическом уровне невозможен. Открытие кентавров и янусов указывает на существование нового состояния вещества между макро- и микросостоянием. Ранее нами было показано (также впервые), что частицы в этом состоянии сохраняют квантовые свойства. Впоследствии А. Зелингер (A. Zeilinger) наблюдал дифракцию фуллеренов, а в университете Дельфта были исследованы кластеры серебра, которые вели себя как отдельные «суператомы». Все это, несомненно, свидетельствует о квантовых свойствах нанокластеров. Исследования особенностей наносостояния позволило сделать заключение о его структурном многообразии, так как формирование структуры ограничивается только геометрическими законами пространства, и как следствие этого наблюдается неравновесность, когерентность, фрагментарность, обобщенная симметрия и иерархия. Эти свойства определяют локальный ха-

рактическое формирование наночастиц, подтверждают концепцию «строительных блоков» — фундаментальных конфигураций, и, следовательно, необходимость использования пространства высших размерностей для описания различных наночастиц — двуокиси циркония, гигантского кластера  $\text{Pd}_{561}$ , икосаэдрических кеплератов Мюллера, алмазов, вирусов и т. п. Эти результаты позволили сформулировать геометрические принципы самоорганизации наночастиц и дать определение понятия «наномир». Кстати, это слово было предложено нами впервые в 1999 г.

Развивая идею А. Маккея о связи структуры и информации, мы оценили возможности использования клеточного автомата в комбинации с фундаментальными конфигурациями и показали плодотворность такого подхода к минералам типа паулингита (этот минерал выбран как объект исторического вопроса А. Маккея — «Где гены у паулингита?»). Огромный шаг вперед сделан в теоретических представлениях об образовании интерметаллидов — предмете исследований таких замечательных кристаллохимиков, как С. Самсон, Л. Полинг, Р. Хоффман, С. Андерссон. Кластер  $\text{NaCd}_2$  содержит в элементарной ячейке более 1200 атомов. Визуализированы структуры более 1500 различных кластеров.

Полученные результаты дают основание определить наномир как часть пространства, где формируется химическое вещество.

Мы можем теперь указать главную задачу XXI века для химии. Если физики исследуют вопрос о том, как произошла Вселенная, биологи — как произошла жизнь, то химики должны определить, как произошло вещество (химическое). Место, где оно формируется, мы знаем — это наномир.

Работы А. Маккея и его соавторов Э. Лорда и С. Ранганатана, вошедшие в книгу «Новая геометрия для новых материалов», послужили базисом для этих представлений.

Издание книги на русском языке стало возможным благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Мы признательны авторам книги за помощь, оказанную нам при работе над русским изданием. Мы чрезвычайно благодарны В.С. Крапошину и А.Л. Талису, прочитавшим перевод и сделавшим очень ценные замечания.

В заключение отметим, что в конце книги мы добавили список работ, которые увидели свет совсем недавно и потому не вошли в английское издание.

В. Шевченко  
июль 2010 г.



## ПРЕДИСЛОВИЕ ИЗДАТЕЛЯ

---

Последние достижения в науке привели к созданию новых материалов с уникальными свойствами, главным образом вследствие целенаправленных изменений структуры на атомном уровне. Для описания состояния и формы материи на этом уровне требуются разнообразные математические понятия. Эта книга дает представление о геометрических идеях, которые развиваются и внедряются в науку о материалах с целью обеспечения визуализации и полного описания упорядочения атомов в трехмерном (3D) пространстве. Особое значение придается интуитивному пониманию принципов геометрии, представленных посредством многочисленных иллюстраций. Сложность математических выкладок сведена к минимуму, и для понимания требуются только начальные сведения о векторах и матрицах, что обеспечивает доступное введение в рассматриваемую область знания. Эта книга, содержащая также подробный список литературы, адресована тем, кто работает в области кристаллографии, физики твердого тела или наук о материалах.

Доктор Эрик Э. Лорд — британский математик — с 1984 г. внештатный научный сотрудник (Visiting Scientist) отдела математики и отдела проектирования материалов Института наук Индии.

Профессор Алан Л. Маккей ушел в 1991 г. в отставку с поста профессора Школы кристаллографии Лондонского университета, однако продолжает заниматься активной научной деятельностью, является членом Королевского общества.

Профессор С. Ранганатан работает в отделе проектирования материалов Института наук Индии, почетный профессор. В настоящее время он член Национального института специальных исследований в Бангалоре. Профессор С. Ранганатан является автором более чем 250 статей в научных журналах.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

За последние несколько десятилетий беспрецедентные и весьма перспективные открытия были сделаны в науках о материалах — в физике твердого тела, кристаллографии, металлургии, нанотехнологии, микробиологии... Эти открытия позволили создавать новые материалы с необычными или ценными свойствами и привели к более глубокому пониманию того, как природа творит, как объединяются атомы, чтобы строить мир. Изучение на фундаментальном уровне разновидностей моделей и структур, которые могут возникнуть вследствие комбинирования единиц в трехмерном (3D) пространстве, выявляет метаструктуру основных принципов. Здесь мы в основном имеем дело с *языком*, языком образов и форм, языком геометрии 3D-пространства.

Разнообразие образов и моделей, которые возможны в 3D-пространстве, не зависит от масштаба. Так, например, молекула  $C_{60}$  была названа «Buckminsterfullerene», или в разговорном варианте «Bucky ball», потому что однородная сферическая организация ее 60 атомов соответствует геометрии икосаэдра, лежащего в основе конструкций геодезического купола Бакминстера Фуллера. Только масштаб является другим. Хотя большинство структур, выбранных нами для описания и иллюстрации основных принципов, взяты главным образом из литературы по наукам о материалах, и хотя наша работа в принципе адресована именно ученому-материаловеду, мы надеемся на то, что наш труд не будет обойден вниманием более широкой аудитории читателей.

В поисках путей понимания того, как сложные структуры возникают в природе, используются довольно экзотические геометрические идеи, помогающие нашему воображению. Например, большинство теоретических исследований квазикристаллов используют шестимерное пространство; работа Стивена Хайда показала, как неевклидова геометрия может пролить свет на структуру сетей; реальные и гипотетические материалы, изученные Терронесом и его коллегами, привели к геометрии искривленных поверхностей, и т. д. Поскольку наука о материалах все больше становится математически ориентированной, математики в свою очередь получили стимул к новым исследованиям благодаря открытиям в науке о материалах. Возникает увлекательный диалог.

Эта область обширна и продолжает увеличиваться. Очевидно обзор, подобный этому, должен быть избирательным. Когда включается воображение, изучение структур становится особенно увлекательным. Поэтому мы сделали упор на интуитивное понимание 3D-форм и структур. Это базис, на котором строится любое подобное исследование. Мы попытались, соответственно, свести математические детали к минимуму. В тех местах, где математический метод или доказательства казались неизбежными, неискушенный читатель, как мы надеемся, отнесется к нам терпимо. Большое количество ссылок на использованные литературные источники будет, мы убеждены, полезным для любознательного читателя, который почувствует желание или необходимость исследовать далее некоторые, понятные лишь посвященным, аспекты нашей темы.



Мы имели целью ясно обозначить взаимосвязь между темами, рассматриваемыми в различных главах книги, с тем, чтобы подчеркнуть единство предмета нашего рассмотрения. Поэтому читатель будет иногда находить одни и те же структуры, возникающие в различном контексте и описываемые с различных точек зрения.

Написание этой книги было предпринято как часть проекта «Новая геометрия для новых материалов», финансируемого Организацией «Оборонные исследования и развитие» Министерства обороны Правительства Индии (проект DRDO/MMT/SRG/526). Мы искренне благодарны им за помощь и одобрение. С. Ранганатан признателен Homi Bhabha Fellowship Council за поддержку. Некоторые дополнительные материалы, относящиеся к данному проекту, можно найти на нашем сайте <http://materials.iisc.ernet.in/~lord>; почти все рисунки (не только те, что представлены в главе 9) были подготовлены с использованием замечательной компьютерной программы Кена Бракка (Ken Brakke) Surface Evolver. Мы признательны ему за обеспечение свободного доступа к загрузке Surface Evolver через Интернет.

Эрик Э. Лорд  
Алан Л. Маккей  
С. Ранганатан

### 1.1. Атомы

Фактически все бесконечное разнообразие наблюдаемых явлений — свойства материи, живой и неживой, ее поведение и превращения — это проявление различных путей, которыми ограниченное число структурных единиц — *атомов* — соединяются друг с другом для построения более сложных структур. Теперь это общеизвестно. Но на тот момент, когда эта идея была высказана Демокритом и Эпикуром в четвертом веке до Рождества Христова, это была некая удивительная гипотеза. Окончательное представление атомной гипотезы Демокрита, «*О природе вещей*», дано Лукрецием (60 г. до Рождества Христова) (перевод на английский Р.Е. Латама: Lucretius (1994)). Языком латинской эпической поэмы Лукреций описывает как целый ряд известных явлений может быть разумно объяснен при допущении, что «существуют только атомы и пустое пространство». Такая интуитивная проникательность и мистическое предчувствие современной физики являются тем более поразительными, если принять во внимание тот факт, что экспериментирование не представляло большого интереса для редакторов греческих философов — тогдашняя аргументация основывалась лишь на созерцательном наблюдении известных вещей. Впрочем, недавнее объяснение антикитерского механизма, механического прибора времен Лукреция, подобного планетарию для предсказания позиций небесных тел, который, возможно, мог использоваться для определения долготы, показывает, что экспериментальные традиции Архимеда имели продолжение.

Лукреций, критикуя теорию Анаксагора, описывает даже то, что мы могли бы теперь назвать «фракталами»: «говоря о *homoeomeria* (гомеомериях) вещей, Анаксагор имеет в виду, что кости образованы из мельчайших косточек ... золото состоит из зерен золота ... огонь из искр ...».

Что касается числа элементов, Лукреций мудро отказался углубляться в необоснованные метафизические размышления, говоря только, что число различных видов атомов конечно. Традиционно бытующая точка зрения, в противоположность Лукрецию, рассматривала только *четыре* элемента: землю, огонь, воздух и воду, которым, как предполагалось, символически соответствовали четыре правильных многогранника — куб, тетраэдр, октаэдр и икосаэдр (рис. 1.1). (Пятый правильный многогранник — додекаэдр — соответствовал таинственной «пятой сущности», понятию, определяющему этимологию *квинтэссенции*.)

Платон считал, что соответствия между этими четырьмя элементами и четырьмя правильными многогранниками не только символические. Он предположил, что эти многогранники отвечают реальным *формам* атомов. По традиции правильные многогранники называют «платоновыми телами». Даже самые странные идеи могут содержать рациональное зерно: правильные



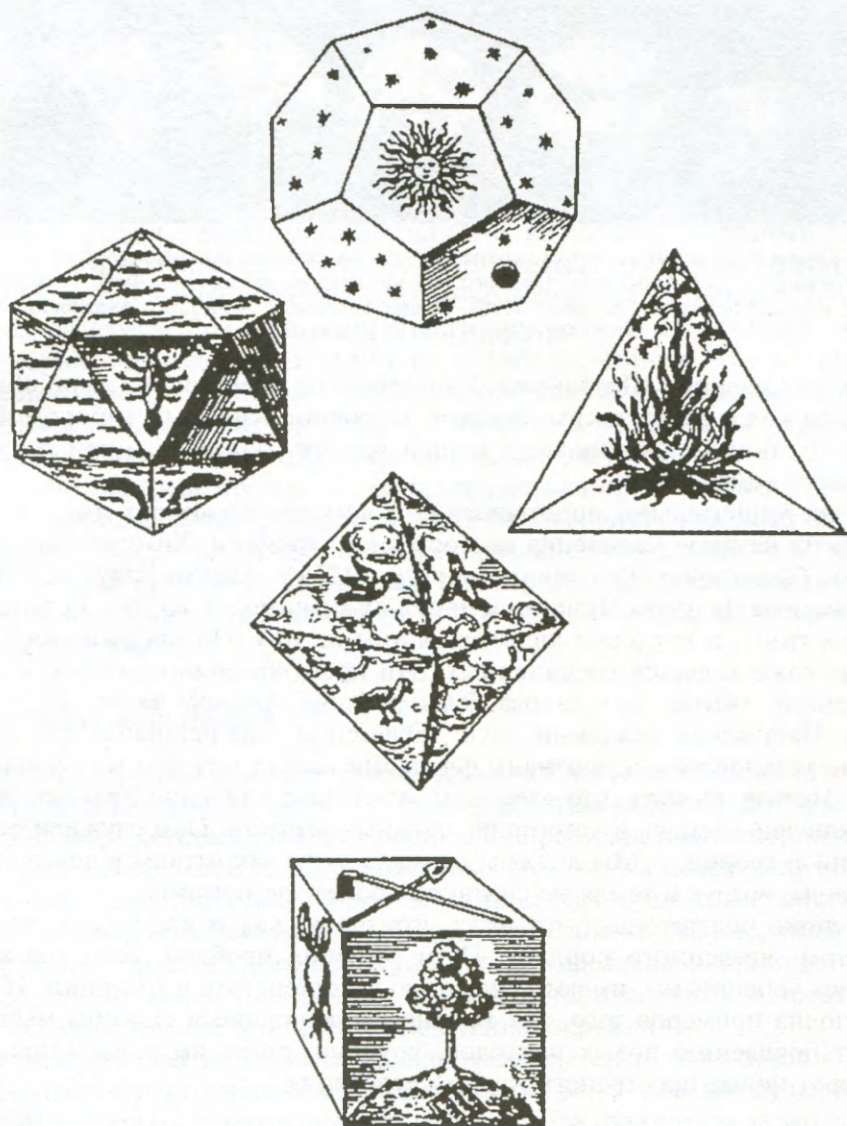


Рис. 1.1. Пять платоновых тел и четыре элемента; из «Гармонии мира» Кеплера (Kepler, 1619)

и полуправильные многогранники («5 платоновых и 13 архимедовых тел») действительно появляются в микроструктуре твердых веществ и жидкостей, но скорее в виде атомных *кластеров*, чем индивидуальных атомов. Платон в своем «Тимее» видит многогранники как таковые, построенные по принципу треугольников с углами  $45-90-45$  и  $60-90-30$ , которые являются всего лишь фигурами, до сих пор присутствующими в школьной геометрии. Пять симметричных платоновых тел были уже известны за тысячелетие до него. Более 400 резных каменных шаров времен неолита были найдены в различ-



Рис. 1.2. Камни из Шотландии эпохи неолита, покрытые резьбой, соответствующей правильным многогранникам, музей Ашмолеан, Оксфорд. Их назначение неизвестно. Фото Грэхема Чаллифура для книги Критчлоу (Critchlow, 1979). Воспроизведено с любезного разрешения Грэхема Чаллифура и Кейт Критчлоу

ных частях Северной Шотландии. Университеты Абердина и Глазго обладают обширной коллекцией таких объектов. Особенно изящным набором из пяти предметов, показывающих пять конфигураций, обладает музей Ашмолеан в Оксфорде (рис. 1.2).

Как ни удивительно, представление о *четырёх элементах* имело мощное влияние на научное мышление до последнего времени. Химический элемент кислород был открыт Джоозефом Пристли в 1774 г. Антуан Лавуазье повторил эксперименты Джоозефа Пристли и понял их значимость: воздух состоит из нескольких газов, а кислород является одним из них. Он предположил также, что вода тоже является соединением. Эти представления обозначили начало современной химии. Вот какова была реакция Антуана Боме (1728–1804), лектора Парижской академии наук: «Элементы или основные компоненты тел были установлены и признаны физиками всех столетий и всех национальностей. Нельзя принять, что элементы, известные в течение 2000 лет, должны быть включены теперь в категорию сложных веществ. Они служили основой открытий и теорий ... Мы должны отказать этим открытиям в доверии, если огонь, вода, воздух и земля не считаются более элементами».

Это лишь подтверждает тот факт, что люди, как и кристаллы, являются продуктом заведенного порядка. Пути решения проблем, если только они оказались успешными, имеют тенденцию заостриваться в традиции. История науки полна примеров того, как прочно укоренившиеся способы мышления мешают появлению новых подходов, которые, стоит им только появиться, открывают новые пространства для исследования.

## 1.2. Геометрия

Более двух тысячелетий математики считали само собой разумеющимся, что геометрия в том виде, каком она была систематизирована и представлена Евклидом, является единственно возможной, вплоть до открытия Больяи и Лобачевским в XIX веке «неевклидовой геометрии». Геометрия Больяи и Лобачевского — это геометрия гиперболической поверхности  $H_2$ , которая легко обобщается на *гиперболические пространства*  $H_n$  (подстрочный индекс означает число измерений рассматриваемого пространства). Гиперповерхности  $S_n$  гиперсфер в евклидовых пространствах  $E_{n+1}$  порождают другое семейство неевклидовых геометрий. Обычная сферическая тригонометрия, геометрия на



поверхности шара — это геометрия пространства  $S_2$ ; она была изучена Гиппархом (150 г. до нашей эры), а основные теоремы представлены в «Сфериках» Менелая и в «Альмагесте» Птолемея. Потребовалось две тысячи лет, чтобы всем стало ясно, что это одна из *неевклидовых* геометрий двумерного пространства. Пространства  $E_n$ ,  $S_n$  и  $H_n$  являются пространствами постоянной гауссовой кривизны (нулевой, положительной и отрицательной соответственно). Формулы гиперболической геометрии  $H_2$  совпадают с формулами геометрии на поверхности сферы, если радиус сферы умножить на  $i$ , т.е. на корень квадратный из минус единицы. Риман пошел еще дальше, разрабатывая геометрию пространства, в котором метрические свойства постоянно меняются от точки к точке, т.е. обобщил на случай большей размерности внутренние метрические свойства поверхностей, исследованные Гауссом. Наиболее общим — и в некотором смысле наиболее примитивным — типом геометрии является топология, которая не учитывает метрических свойств; она имеет дело только с непрерывностью и комбинаторными свойствами геометрических фигур.

Хотя материальные предметы, вне всяких сомнений, существуют в трехмерном (3D) евклидовом пространстве, в науку о материалах с недавних пор вошли и некоторые более экзотические геометрические концепции, что породило новые представления об их структурах. Мы изредка будем касаться некоторых из этих концепций, чтобы обозначить все возрастающую роль математики в науке о материалах.

### 1.3. Кристаллография

Наиболее весомым математическим вкладом в наше теперешнее восприятие атомного строения кристаллических твердых тел стали работы Шёнфлиса, Федорова и Барлоу, в которых дана классификация пространственно периодических структур в  $E_3$ : всего оказалось 230 различных возможных типов, отличающихся симметрией. Геометрическая теория симметрии всех возможных кристаллов — один из триумфов математики XIX века. Это сложное здание, построенное на базе одного простого допущения, а именно: «идеальный» кристалл состоит из бесконечного числа идентичных единиц, организованных в пространстве таким образом, что все они имеют идентичное окружение.

Соответствующая экспериментальная проверка стала возможной с появлением рентгеноструктурного анализа. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах была открыта Максом фон Лауэ в 1912 г. Два года спустя за это открытие он получил Нобелевскую премию. Лоуренс Брэгг, развивший этот метод вместе со своим отцом Вильямом Брэггом, определил атомную структуру хлорида натрия, которая оказалась похожей на шахматную доску из чередующихся ионов натрия и хлора. Лоуренс Брэгг узнал о Нобелевской премии, полученной им и его отцом, в 1916 г., когда служил офицером на Западном фронте. С помощью разработанной методики они сумели к 1923 г. сделать трудоемкое описание распределения атомов кальция, кремния и кислорода в природном минерале диопсиде. С тех пор организация атомов во всякой материи, живой или неживой, стала основой нашего понимания ее свойств и поведения.

По мере развития рентгеновской техники 230 пространственных групп стали ключом к пониманию кристаллических структур. Появилась картина «совер-

шенного» твердого тела, состоящего из группировок атомов, «украшающих» интерьер элементарной ячейки, которая, воспроизводясь снова и снова, порождает всю структуру. К сожалению, эта изящная схема долгое время оказывала на кристаллографов ограничивающее воздействие, в какой-то степени аналогичное влиянию евклидовой картины мира на специалистов, занимающихся геометрией. Она сделалась парадигмой. Некоторые существенные особенности реальных материалов были названы «дефектами», а материалы, которые не соответствовали схеме, были объявлены «неупорядоченными».

#### 1.4. Обобщенная кристаллография

Открытие квазикристаллов заставило кристаллографов убедиться в том, что структура материалов может быть крайне упорядоченной, не будучи периодической. Кроме периодического, существуют другие, быть может, более интересные способы, в соответствии с которыми структуры могут стать упорядоченными и регулярными. Атомы и молекулы не знают ничего об элементарных ячейках, они не знают теории групп; они просто реагируют на свое ближайшее окружение. Тройная периодичность, когда она возникает, является неизбежным — побочным — результатом более локализованных принципов упорядочения. (Любопытной иллюстрацией господства старых способов мышления является моделирование структуры квазикристалла в рамках *пары* «элементарных ячеек» вместо одной!)

Детальное представление о том, как дальний порядок (любого типа, необязательно периодичность) появляется из локальных принципов упорядочения, пока отсутствует. Одна теорема, появившаяся благодаря Борису Николаевичу Делоне (Delone et al., 1934; 1976), пролила свет на способ, с помощью которого периодичность может возникать из чисто локальных условий. *Множество Делоне* ( $r, R$ ) в  $E_n$  является набором точек, обладающих следующим свойством: каждая сфера радиуса  $r$  содержит самое большее одну из точек, а каждая сфера радиуса  $R$  содержит по крайней мере одну из точек (т.е. точки могут быть приняты за центры жестких шаров радиуса  $r$  и вокруг нет больших пустот). Положим далее, что для какого-то расстояния  $\rho$  конфигурации внутри сфер радиуса  $\rho + 2R$ , центрированные на точках набора, являются конгруэнтными и что симметрия этой конфигурации такая же, как симметрия конфигурации в пределах радиуса  $\rho$ . В этом случае данное *множество точек является периодическим* ( $n$ -периодическим). Простое доказательство этого утверждения дала Сенешаль (Senchal, 1986). В  $E_2$  для расстояния  $\rho$  достаточно взять  $4R$ , а в  $E_3$  предполагается, что минимальное  $\rho = 6R$ .

Идея о том, что границы теоретической кристаллографии могли бы и должны быть расширены, чтобы охватить изучение регулярных структур, более общих, чем классические пространственно периодические структуры «совершенных» кристаллов, пропагандировалась в течение долгого времени (Bernal & Carlisle, 1968; Maskau, 1975). Большую часть XX века в экспериментальной кристаллографии доминировала рентгеновская дифракция — обстоятельство, вынуждавшее теоретическую кристаллографию ограничиваться в основном теми структурами, которые могли быть поняты и описаны в представлениях решеток и обратных решеток. Рентгеновская дифракция определяла и подчеркивала периодичность



структуры. В последние десятилетия новые экспериментальные и визуализирующие методики, в частности, электронная микроскопия высокого разрешения, стали доступными и сделали «обобщенную кристаллографию» реально возможной. Рентгеноструктурный анализ, использующий рассеяние рентгеновских лучей исследуемыми кристаллами, являлся настолько успешным методом, что затмил остальные. Для его использования огромное число копий исследуемой молекулы вначале кристаллизуется, и эту упорядоченную структуру эффективно используют в качестве усилителя рассеяния от одной молекулы. Чтобы увидеть отдельные атомы в менее регулярных структурах, потребовалось развитие электронной микроскопии, которая только недавно достигла необходимой разрешающей способности. Эта и другие методики, такие как атомная силовая микроскопия, позволили досконально выявить сложнейшие упорядочения атомов как в живой, так и в неживой материи. В реальных веществах мы обычно находим несколько уровней организации с разными законами на каждом уровне. *Иерархия* особенно присуща живым системам. В настоящее время происходит углубленное понимание тех путей, на которых тесно переплетаются структура и информация. Это выразилось в самом важном открытии XX века — открытии двойной спирали ДНК, где в структуре материи кодируется информация как последовательность пар оснований. Общий принцип, лежащий в основе этого кодирования генетической информации в «аперiodических кристаллах», предвидел еще Эрвин Шрёдингер в своей книге «*Что такое жизнь?*» (Schrodinger 1944). В то же самое время были достигнуты огромные вычислительные возможности, позволяющие справиться с геометрией очень сложных структур и представлять их с помощью компьютерной графики.

## 1.5. Форма и структура

Английские и шотландские традиции в науке, намного более, чем континентальные, основывались на создании моделей, на *визуализации* и, скорее, на аналогии с обычными механизмами, чем на словах, формулах или логических ограничениях. Д.К. Максвелл, Вильям Томсон (лорд Кельвин), Д.В. Томпсон, В.Л. Брэгг и Дж.Д. Бернал — вот некоторые из мастеров этой британской традиции, в то время как Декарт, Гёдель, Эйлер, Гейзенберг, Клод Бернар представляют континентальные школы, отношение к которым было выражено Пьером Дюгемом (Pierre Duhem, 1861–1916).

В 1917 г., в самый разгар Первой мировой войны, Д.В. Томпсон (D'Arcy Wentworth Thompson, 1860–1948) из университета города Данди создал свой выдающийся труд «*О росте и форме*», в котором он применил элементарную математику и физику к проблеме разнообразия форм, встречающихся в живой природе. Хотя в то время существенные знания о структуре вещества уже были доступны, Д.В. Томпсон не желал принимать в расчет атомы и микроструктуры на атомном уровне. Он упомянул атомность вещества только один или два раза и даже во втором издании (1942) мало внимания обратил на атомный уровень. Его работа касалась освещения математических принципов, управляющих формами живых организмов на макроскопическом уровне, останавливаясь как раз на уровне вещей, видимых в простом микроскопе.

Революционный манифест «*Структура природы есть стратегия для дизайнера*», в котором архитектор Питер Пирс (P. Pearse, 1978) представил геометрию многогранников и родственных регулярных трехмерных структур более широкому миру непосредственно перед компьютерным периодом, содействовал уменьшению господства кубических структур в нашей культуре. В «*Геометрических основах природных структур*» Роберт Вильямс (R. Williams, 1979) проповедует схожий подход, приводя примеры замысловатых многогранных структур из геометрии сложных образований атомов в кристаллических материалах. Мы обязаны упомянуть также важную роль, которую играл Г.С.М. Коксетер в оживлении общего интереса к геометрии и в воспитании за свою долгую жизнь нескольких поколений исследователей, и особенно его учебник «*Введение в геометрию*» (H.S.M. Coxeter, 1969). Грюнбаум и Шепард писали: «Математики давно расценивают как унижение работу над проблемами, относящимися к элементарной геометрии в двух- или трехмерном пространстве, несмотря на то что это как раз тот вид математики, который имеет практическую ценность».

Таким образом, наша цель — рассмотреть в последующих главах некоторые из важнейших достижений, появившихся в последние десятилетия в понимании структуры сложноустроенных материалов, с акцентом на лежащие в их основе геометрические принципы.

Иоганн Кеплер (1571–1630) может считаться по многим причинам инициатором этого подхода. Именно Кеплер впервые дал строгое перечисление «регулярных» замощений плоскости. Он также рассмотрел замощения плоскости, которые включают пятиугольные фрагменты, и, таким образом, более чем за 300 лет до мозаик Пенроуза и открытия квазикристаллов близко подошел к концепции аperiодических моделей. Он вновь открыл 13 полуправильных многогранников и открыл ромбический триаконтаэдр, который, как известно,

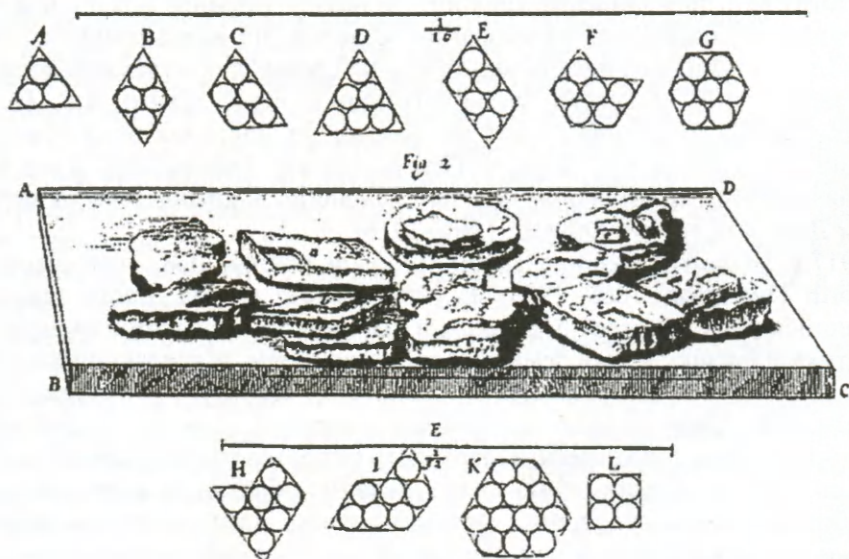


Рис. 1.3. Кристаллическая структура из «Микрографии» Роберта Гука (Hooke, 1665)



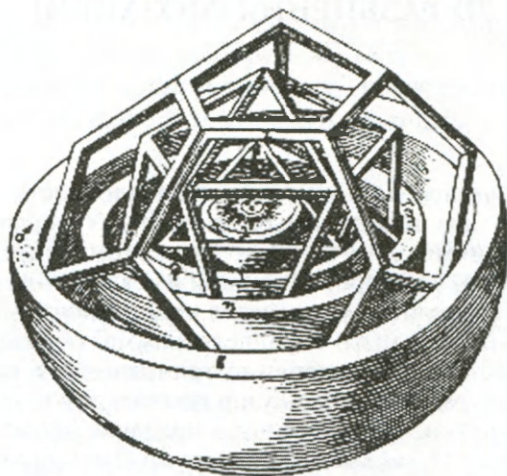


Рис. 1.4. Часть кеплеровской конфигурации вписанных правильных многогранников, представляющих собой орбиты внутренних планет. Из *«Тайны Вселенной»* Кеплера (Kepler, 1596)

является важным ключом к пониманию структуры икосаэдрических квазикристаллов. Именно Кеплер предположил, что гексагональная симметрия снежинок может возникать из плотнейшей упаковки идентичных кирпичиков, и именно Кеплер правильно угадал, что самая плотная упаковка шаров, которая только возможна, это организация, известная теперь как «кубическая плотнейшая упаковка» (Kepler, 1611). Роберт Гук, впервые используя микроскоп для наблюдения всего, что ему попадалось под руку, начал постигать науку о структуре материи. Рисунок 1.3 взят из *«Микрографии»* Гука (Hooke, 1665).

Мы завершаем эту главу рисунком (рис. 1.4) части кеплеровской конфигурации вложенных правильных многогранников, которая, как он полагал, объясняет радиусы планетных орбит. Необычная гибкость ума позволила ему оставить эту идею и идти дальше к открытию трех его знаменитых фундаментальных законов движения планет. Может показаться странным, что мы выбрали, воздавая должное гению Кеплера, тот случай, когда его поразительная интуиция ввела его в заблуждение. Однако эта модель выражает неизменное очарование для человеческого ума пяти правильных многогранников. И теперь эта модель выглядит странным образом пророческой — конфигурации *вложенных правильных и полуправильных многогранников* недавно возникли снова при стремлении ученых найти структурные принципы природы, на этот раз в несколько другом контексте — как модели кластеров атомов, которые появляются при построении сложных кристаллических твердых тел.

## 2D-РАЗБИЕНИЯ (МОЗАИКИ)

---

Любой узор с *двумерной периодичностью* на плоскости имеет группу симметрии, содержащую два независимых дискретных параллельных переноса, называемые трансляциями. Два вектора трансляции определяют параллелограмм. Параллелограмм, у которого стороны имеют длины и направления, соответствующие двум трансляциям, является *примитивной элементарной ячейкой* узора, при условии что меньшего параллелограмма, образованного векторами трансляции, не существует. Применение трансляций к какой-нибудь одной точке узора порождает *решетку*. Весь узор получается за счет повторяющихся трансляций части решетки, заключенной в пределах примитивной элементарной ячейки. Существует 17 дискретных подгрупп евклидовой группы движений в плоскости, которые содержат две независимые трансляции (см., например, книги Шаттсшнайдера (Schattschneider, 1978) и Вайнштейна (1979) для первого знакомства с плоскими группами). Их называют ещё *группами рисунка обоев*, и рисунки с этими группами симметрии являются «узорами обоев». Международные обозначения для этих групп начинаются либо с символа *p*, означающего *примитивную* элементарную ячейку, либо с символа *c*, означающего *центрированную* прямоугольную элементарную ячейку, вершины и центр которой являются вершинами примитивного параллелограмма. Символ *p* или *c* сопровождается списком генераторов операций симметрии: 1, 2, 3, 4 и 6, которые означают повороты на  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  и  $2\pi/6$ , символ *m* означает отражение, а *g* — скользящее отражение (комбинированный эффект отражения относительно некоторой линии и параллельного переноса, равного половине трансляции решетки, вдоль направления этой линии).

*Замоещение*, или *разбиение*, пространства — это разделение пространства на неперекрывающиеся области («*ячейки*»). Вершины и ребра ячеек образуют *сетку*. Периодические сетки в пространствах двух или трех измерений (2D или 3D) являются фундаментально важными при описании кристаллической структуры. В простейшем приближении вершины и ребра отвечают атомам и связям, но структуры высокой сложности часто могут быть легко поняты и визуализированы путем идентификации некоторого лежащего в их основе каркаса, к чему мы вернемся в гл. 8. О'Киф и Хайд (M. O'Keefe, B.G. Hyde, 1980) представили замечательный всесторонний обзор 2D-решеток, встречающихся в кристаллических структурах.

Рисунки с двумерной периодичностью, полученные путем заполнения плоскости повторяющимися ячейками, в течение тысячелетий всеми цивилизациями использовались в качестве декоративных элементов. Изобретательность средневековых исламских мастеров особенно примечательна и часто весьма удивительна (Bourgoin, 1879; El-Said & Parman, 1976; Critchlow & Nasr, 1979; Chorbachi, 1989).

### 2.1. Мозаики Кеплера

Первый известный пример математически строгого подхода к проблеме замоещения — это, по-видимому, перечисление Кеплером всех возможных



заполнений плоскости правильными многоугольниками, при условии что все вершины должны быть одинаково окружены (Kepler, 1619).

Положим, что каждая вершина окружена  $n_3$  эквивалентными треугольниками,  $n_4$  квадратами и т. д. Суммарный угол вокруг вершины —  $2\pi$ . Это дает

$$\sum_{p=3}^{\infty} (p-2)n_p/p = 2.$$

Одиннадцать решений дают замощения всей плоскости. В очевидных обозначениях, перечисляющих величины  $p$  при обходе вершины, имеем

$3^6$   $4^4$   $6^3$   $3^4.6$   $3^3.4^2$   $3^2.4.3.4$   $3.4.6.4$   $3.6.3.6$   $3.12^2$   $4.6.12$   $4.8^2$

Фрагменты этих замощений представлены на рис. 2.1. Мозаика  $3^4.6$  существует в виде двух энантиоморфных версий. Мозаика  $3.6.3.6$  называется решеткой «кагоме», поскольку она напоминает узор традиционного японского корзиночного плетения. *Кагоме* по-японски означает «глаз дракона».

Восемь следующих решений не заполняют плоскость; они оставляют зазоры:

$3.7.42$   $3.8.24$   $3.9.18$   $3.10.15$   $4.5.20$   $5^2.10$   $3^2.4.12$   $3.4.3.12$

Решение  $5^2.10$  оставляет зазоры в виде звездочек, ромбов и лодочек. Фактически Кеплер рассматривал близкую решетку (рис. 2.2а). Его замечания свидетельствуют о том, что он интуитивно осознавал возможность существо-

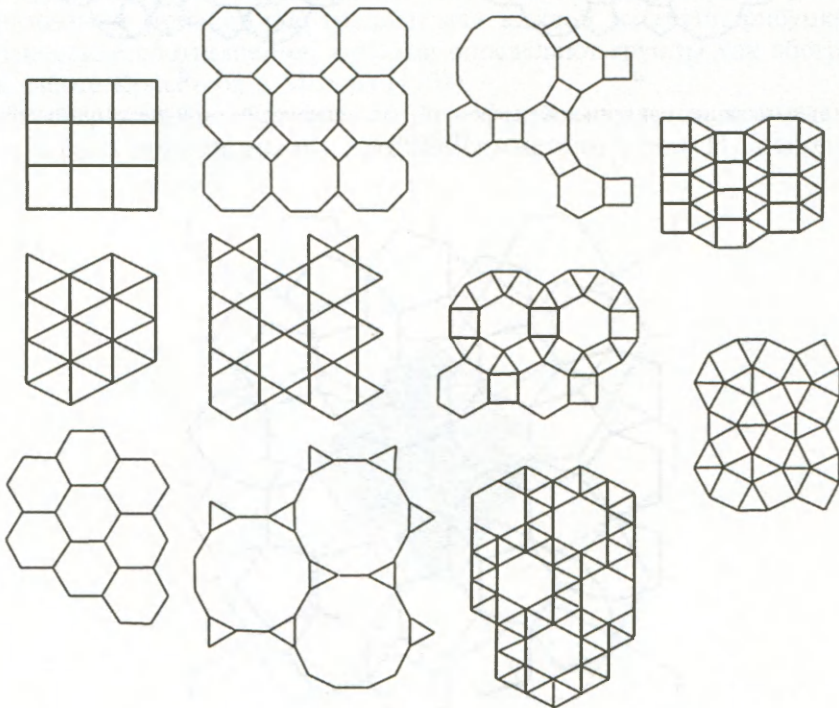


Рис. 2.1. Одиннадцать одноузловых способов замощения плоскости ячейками в виде правильных многоугольников

вания аperiодических мозаичных решеток более чем за 350 лет до открытия Роджером Пенроузом действительно аperiодичных мозаик (рис. 2.2б) (Lück, 2000). Интересное заполнение плоскости правильными пятиугольниками и ромбами было представлено еще в 1523 г. Дюрером (рис. 2.3). Оно получено путем итерации, начинающейся с пятиугольника и на каждой стадии помещающей пятиугольную ячейку на все свободные ребра растущего участка.

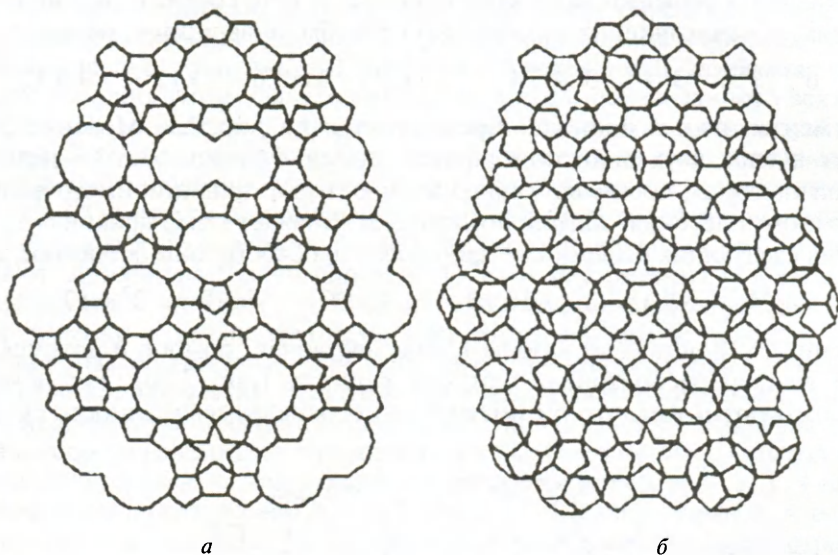


Рис. 2.2. (а) Замощение, найденное Кеплером; (б) часть аperiодической пентагональной мозаики Пенроуза

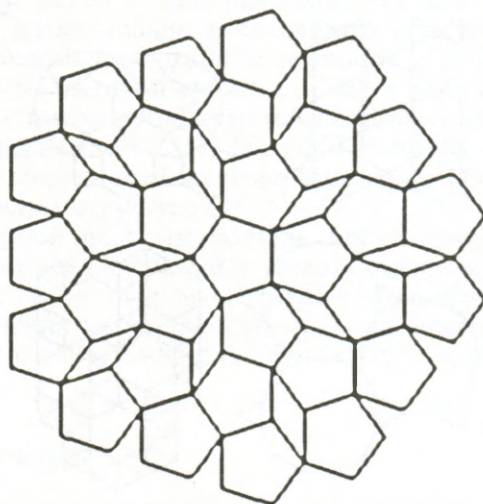


Рис. 2.3. Фрагмент мозаики Дюрера с пентагонами



## 2.2. Фундаментальные области

Дискретными группами симметрии в пространстве  $E_2$  являются 17 групп рисунка обоев, а в  $S_2$  — это точечные группы, которые представлены группами симметрии куба, икосаэдра, призм и антипризм и их подгруппами. Пусть  $G$  — дискретная группа симметрии пространства  $S$ . Рассмотрим разбиение с таким свойством, что  $G$  действует на ячейки транзитивно (т.е. любая ячейка может быть наложена на любую другую путем трансформации, принадлежащей группе  $G$ ) и что только единичная операция в  $G$  может наложить ячейку на неё самой. Ячейка, принадлежащая такому разбиению, — это *фундаментальная область*, или *асимметричная единица*, для действия  $G$  в  $S$ . Значение этой концепции вытекает из того факта, что любая конфигурация с симметрией  $G$  полностью определяется ее частью, которая лежит в фундаментальной области. Фундаментальная область — это ячейка, которая, после декорирования асимметричным мотивом и воспроизведения повторением генерирующих операций, дает целую решетку. Проиллюстрируем это простым примером. На рис. 2.4 показана мозаика с двумя типами вершин (дуальная к мозаике 3.4.3<sup>2</sup>.4) с группой симметрии  $p4gm$ , демонстрирующая асимметричную единицу для данной группы рисунка обоев. Прямоугольный треугольник с углом  $45^\circ$ , помеченный темно-серым, — это асимметричная единица. (Более светлый серый квадрат — это элементарная ячейка.) Соседние единицы связаны отражением относительно гипотенузы и поворотом на одну четверть вокруг вершины прямого угла. В книге Коксетера (1989) перечислен набор таких порождающих преобразований (генераторов группы) для каждой из групп рисунка обоев. Алгебраические соотношения, которые определяют группы как абстрактные, даны в работе Коксетера и Мозера (1957).

Более современные обозначения для 17 плоских групп, которые с успехом могут быть применимы и к группам симметрии  $S_2$  или  $H_2$ , основываются

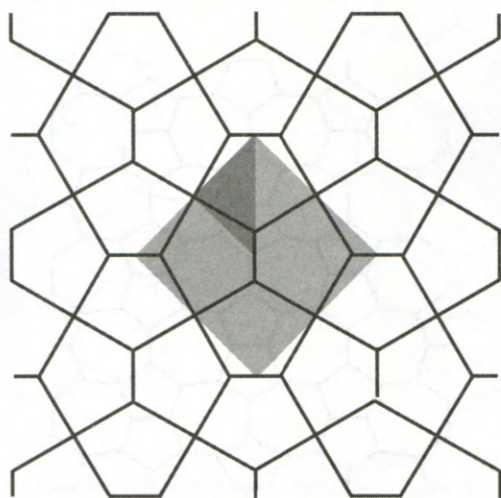


Рис. 2.4. Элементарная ячейка (серая) и асимметрическая единица (более темная) замощения с симметрией  $p4gm$

на понятии *орбифолда* (*orbifold*, в русском языке используется также термин орбиобразия) (Conway, 1992; Conway & Huson, 2002; Hyde & Ramsden, 2000a). Любая из этих двумерных групп симметрии может быть обозначена списком генераторов преобразований симметрии вращения, отражения и скользящего отражения. В орбифолдовых обозначениях поворот на  $2\pi/n$  вокруг точки, лежащей на линии отражения, обозначается символом  $n$  справа от звездочки. Символы слева от звездочки означают вращения, не лежащие на линии отражения. Группа  $p4gm$  (рис. 2.4), например, представляется как  $4*2$  в орбифолдовых обозначениях. *Орбифолд* — это фактически топологический объект, полученный путем идентификации ребер асимметричной единицы, которые связаны поворотом, обозначенным символом слева от звездочки. Концепция орбифолдов была распространена на 3D и привела к более глубокому пониманию топологических свойств пространственных групп (Delgado-Friedrichs & Huson, 1997; Johnson et al., 2002).

### 2.3. Топология плоских разбиений

Рассмотрим в пространстве  $E_2$  двоякопериодическую мозаику, для которой сетка из вершин и ребер является *c-связной*, т.е. каждая вершина принадлежит  $c$  ребрам, и которая имеет  $F_3$  треугольников,  $F_4$  четырехугольников, ...,  $F_n$   $n$ -угольников на элементарную ячейку. Тогда

$$\sum_{n=3}^{\infty} \{2c - n(c - 2)\} f_n = 0.$$

Легко (но чрезвычайно полезно) проверить эту формулу на мозаиках Кеплера. Конечно, формула относится только к топологии, а не к метрическим свойствам, так что если мы не настаиваем на том, чтобы ячейки мозаики были *правильными* многоугольниками, появляются дополнительные интересные возможности. Так, на рис. 2.5 показана плоская мозаика из пяти- и семиугольников ( $c = 3$ ,  $F_5 - F_7 = 0$ ).

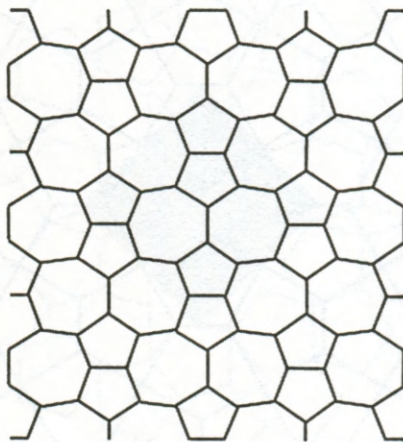


Рис. 2.5. Один из многих способов замощения плоскости равным числом пяти- и семиугольников



Дефекты в форме пяти- и семиугольных колец могут существовать в слоях графита (бездефектная структура которых соответствует правильной мозаике  $6^3$ ). Любое трехсвязное разбиение пространства  $E_2$ , состоящее из пяти-, шести- и семиугольников, должно удовлетворять равенству  $F_5 = F_7$ . Введение пятиугольника и семиугольника в 2D сотовую структуру  $6^3$  дает дислокацию с соответствующим вектором Бюргерса, величина и ориентация которого зависят от относительных позиций пятиугольника и семиугольника. Для дефекта в сотовой решетке, состоящей из двух подобных пар пятиугольник–семиугольник, этот эффект может не действовать, так что никакой дислокации не появляется. Простейший случай — это дефект Стоуна–Уейлса (Stone & Wales, 1986) (рис. 2.6).

Углеродная нанотрубка — это в принципе графитовый лист, свернутый в цилиндр. Она может быть искривленной или витой, в зависимости от расположения пяти-, семи- или восьмиугольных «дефектов». Терронес и Терронес (2003) дали название «геккелиты» экзотическим углеродным нанотрубкам, в которых преобладают семи- и пятиугольные кольца. Название было навеяно прекрасными рисунками радиолярий, опубликованными германским зоологом Эрнстом Геккелем (Ernst Haeckel).

## 2.4. Цветная симметрия

*Моноэдрическое* разбиение — это разбиение, в котором все элементы конгруэнтны. На рис. 2.7 представлена моноэдрическая мозаичная решетка с черными и белыми элементами. Черное и белое меняются местами при повороте четвер-

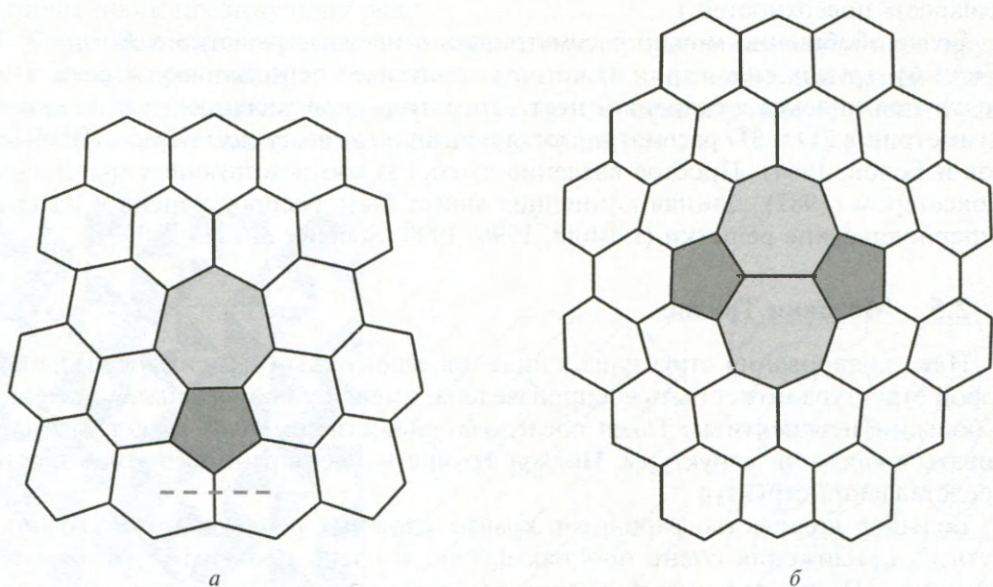


Рис. 2.6. (а) Пара пяти- и семиугольников в гексагональной решетке. Вектор Бюргерса, связанный с дислокацией, показан штриховой линией в основании рисунка, (б) дефект Стоуна–Уейлса в гексагональной решетке. Заметьте, что он может быть получен просто поворотом одного ребра решетки



Рис. 2.7. Решетка типа  $p4/p2$  с черно-белой перестановкой ячеек

того порядка. Полная группа симметрии мозаики —  $p4$ ; подгруппа, которая не переставляет черное и белое, —  $p2$ . Как было впервые показано Вудсом (1936) и Кроу (1986), в  $E_2$  существует 46 типов двоякопериодических двуцветных решеток с перестановкой цветов. Шаттсшнайдер (1986) дает интересное введение в методы их построения. Они могут быть классифицированы по фактор-группам  $G/H$ , где  $H$  — подгруппа  $G$  индекса 2. (Любопытный 3D-аналог возникает в классификации трехмерно периодических «равновесных или уравновешенных (balance)» поверхностей.)

Более обобщенно можно рассматривать  $n$ -цветные решетки в  $E_2$  ( $n = 2, 3, 4$  или  $6$ ), группа симметрии  $G$  которых допускает перестановку цветов, а ее подгруппа индекса  $n$  сохраняет цвет. Это интересное расширение концепции симметрии в 2D и 3D рассматривается в книге «Цветная симметрия» (Шубников и Белов, 1964). Простое введение в теорию соответствующих групп дано Коксетером (1987). Данная концепция может быть распространена и на квазипериодические решетки (Lifshitz, 1996; 1998; Scheffer & Lück, 1999).

## 2.5. Мозаики Трюше

Идея кодирования структуры в виде последовательности символов, из которой структура может быть воспроизведена, имеет фундаментальное значение и большие перспективы. Такая последовательность символов может рассматриваться как «ген» структуры. Подход Трюше — очень ранний пример такого представления структур.

Большое количество вариантов крайне сложных решеток может возникнуть из приложения очень простых правил к очень простым строительным единицам. Поразительным примером являются мозаичные решетки, исследованные Себастьяном Трюше (1704). Они построены из простых квадратных элементов (ячеек), декорированных путем разметки двух их половин выше и ниже диагонали (для определенности можно разметить черным и белым).



Когда замощение плоскости правильными квадратами выполнено из ячеек такого типа, для каждой ячейки можно выбрать четыре различные ориентации. На рис. 2.8а приведен один из примеров. Если обозначить четыре ориентации через А, В, С, D, то элементарная ячейка этой мозаики может быть кодирована следующим образом:

AABDCCDB  
DBAABDCC  
CCDBAABD  
BDCCDBAA

(на рисунке представлены две прямоугольные элементарные ячейки; заметим, между прочим, что это частный пример решетки с перестановкой цветов). Трюше продемонстрировал огромное разнообразие весьма очаровательных решеток. Его труд был переведен Сириллом Стенли Смитом (1987). Примеры таких решеток могут быть найдены через Интернет. Все примеры Трюше были *периодическими* решетками, однако это, конечно, не является неизбежным ограничением: используя кодировку ABCD, можно легко получить случайные и квазипериодические решетки.

В решетке, показанной на рис. 2.8б, ячейка Трюше еще более упрощена: квадратная ячейка декорирована единственной диагональю. В этом случае существуют только две возможные ориентации, которые могут быть обозначены как L и R. Представленная решетка имеет элементарную ячейку 5×5 и получена путем смещения последовательности ... RRRRL ... на две ячейки влево по отношению к предыдущему ряду.

Смит предложил разновидность ячейки с декорированием в виде пары круглых арок, для которой тоже существуют только две возможные ориентации. Решетка, образованная периодическим кодом из предыдущего примера, будет выглядеть теперь следующим образом (см. рис. 2.8в).

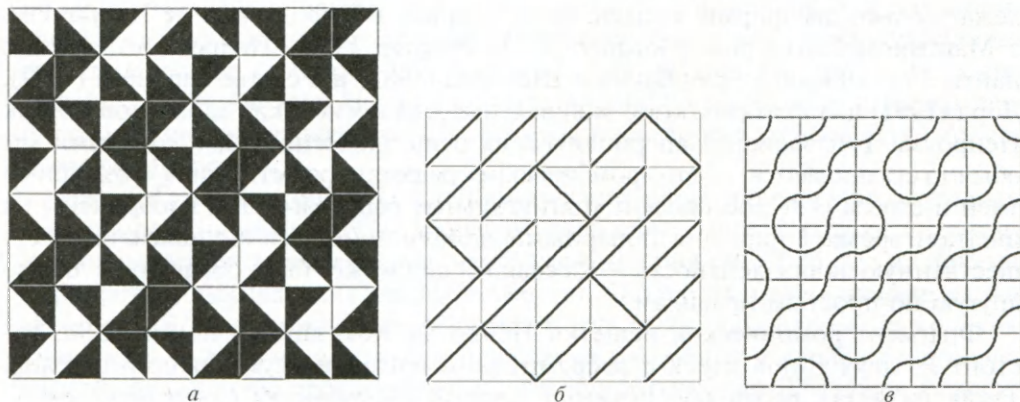
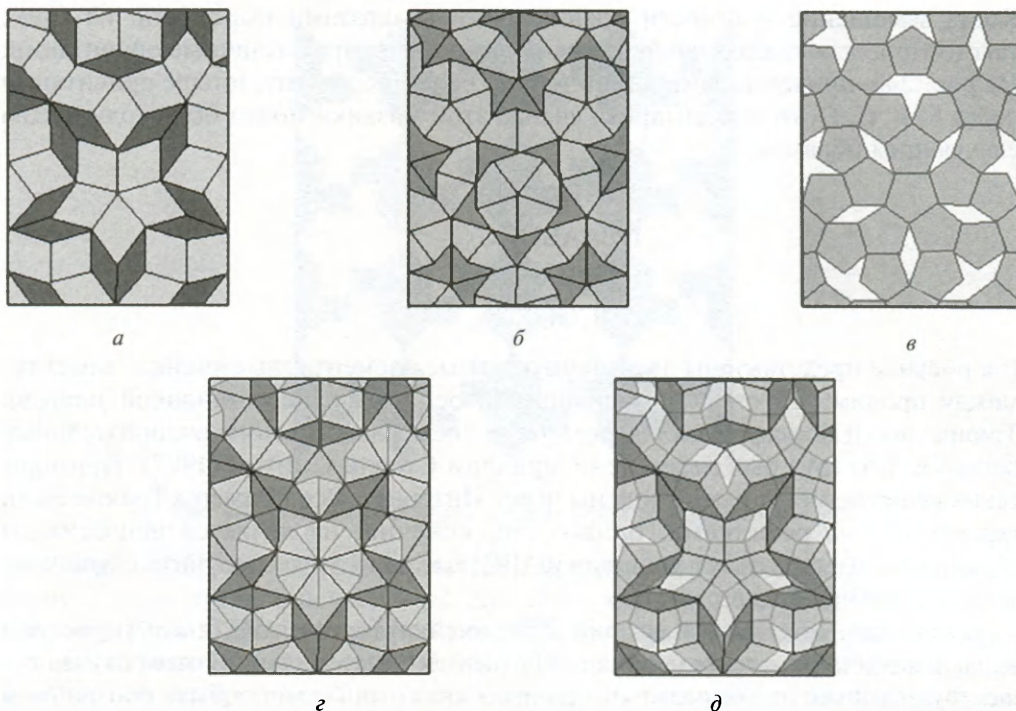


Рис. 2.8. (а) Замощение, полученное методом Себастьяна Трюше, (б) вариант решетки Трюше, возникающий при игнорировании различия между черными и белыми областями, (в) пример замощения с декорированием Сирила Смита



**Вставка 1.** Образцы мозаик Пенроуза: (а) ромбическая; (б) воздушные змеи и стрелы; (в) пятиугольники; (г) наложение мозаик (а) и (б) — заметьте, что все «толстые» ромбы одинаково декорированы воздушным змеем и стрелой; (д) наложение (а) и (в), демонстрирующее эквивалентность замощений ромбами и пятиугольниками (изображение в цвете см. в Приложении)

## 2.6. Аперриодические мозаики

Открытие Пенроузом аперриодических мозаичных решеток, в основе которых лежат только две формы ячейки, было впервые обнародовано не Пенроузом, а Мартином Гарднером (Gardner, 1977; Penrose, 1978). Подробности можно найти в гл. 10 книги Грюнбаума и Шепарда (1987) и в статье Гарднера (1977). Лорд (1991) дал краткий обзор эквивалентности нескольких вариантов мозаик Пенроуза. Три варианта аперриодических решеток Пенроуза, с которыми мы обычно сталкиваемся, — это «ромбические» решетки, решетки типа «воздушный змей и стрела (kite and dart)» и «пятиугольные решетки». Они изображены на цветной врезке I наряду с попарными наложениями, чтобы показать их существенную эквивалентность — каждая версия может быть обращена в любую другую по простым правилам.

Фрагмент ромбической решетки Пенроуза, показанный на рис. 2.9а, состоит из двух типов ячеек с ребрами, помеченными двумя видами стрелок. Такая разметка ребер обеспечивает *правило согласования (стыковки)* ячеек, гарантирующее, что периодическое замощение плоскости невозможно. Для другой разметки этого замощения (рис. 2.9б), открытой Робертом Амманом (исключительно творческим и оригинальным мыслителем в области



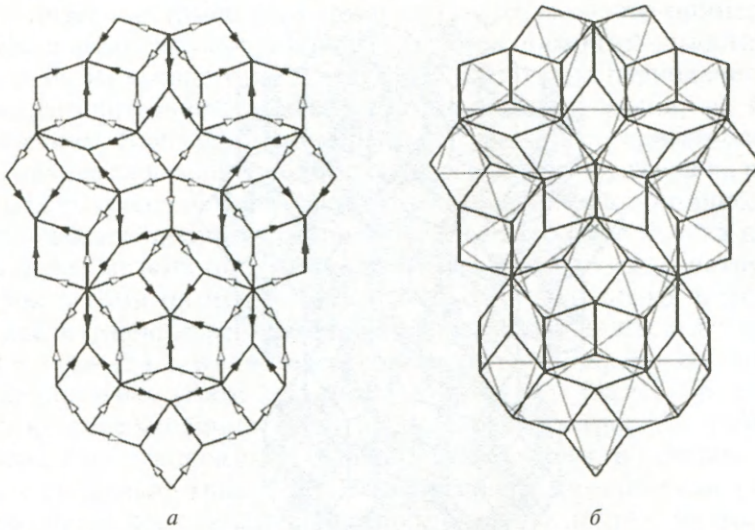
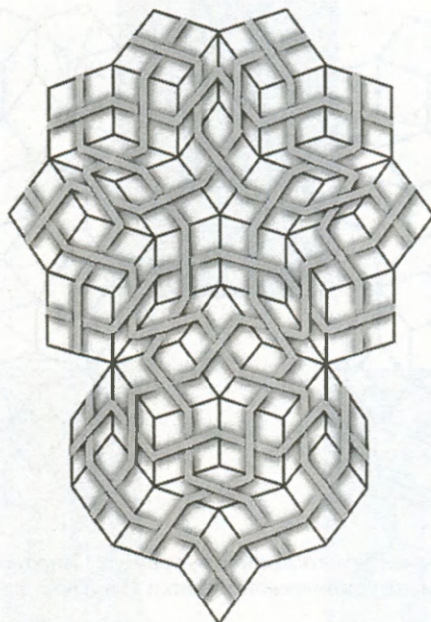


Рис. 2.9. (а) Обычно используемая разметка ребер двух ромбов Пенроуза, которая устанавливает правило соответствия; (б) фрагмент ромбической мозаики Пенроуза, размеченной сетками Аммана

2D- и 3D-аперриодических разбиений, никогда не публиковавшим своих результатов), правило соответствия требует, чтобы при совмещении ячеек ребро к ребру линии, декорирующие ячейки, проходили через общее ребро без излома. Таким образом, получается решетка с пятью наборами параллельных линий («сетки Аммана»).

Аперриодические узоры могут быть созданы путем *декорирования* аперриодически расположенных ячеек, т.е. тем же путем, которым периодические рисунки получают декорированием фундаментальной области группы рисунка обоев. Поразительным примером является «плетение» на рис. 2.10. Результирующая сетка — это обобщение «лицевых и изнаночных» узоров нитей в ткани. Обычно существует два набора нитей (продольные и поперечные, так называемая основа и уток) в двух направлениях. В традиционном японском корзиночном плетении *кагоме* (решетка 3.6.3.6 на рис. 2.1) их три. На рис. 2.10 их пять (Маскау, 1988). Вставка II иллюстрирует аперриодический узор с пятью переплетающимися направлениями, в которых нити соответствуют сетке Аммана мозаики Пенроуза.

Петра Гуммельт описала аперриодические пары ячеек с фрактальными границами (Gummelt, 1995). Узоры из двух ячеек, очень схожие с пентагональными решетками Пенроуза (изображенными на рис. 2.2б, где не показана маркировка, вызывающая аперриодичность), были открыты несколько раньше (Penrose, 1974). Ромбические решетки могут быть образованы несколькими способами — либо применением правила согласования к ячейкам с помеченными ребрами, либо проецированием некоторого сечения 5D-гиперкубической решетки на  $E_2$  (Kramer & Neri, 1984; Conway & Knowles, 1986), либо правилами инфляции (Grünbaum & Shephard, 1987). Метод проецирования по существу эквивалентен методу «пентасетки» де Бруййна (De Bruijn, 1981). Решетки



**Рис. 2.10.** Аперидическая плетеная модель с пятью направлениями нитей

Пенроуза обладают дальним ориентационным упорядочением с симметрией пятого порядка — симметрией, несовместимой с периодичностью. Большая часть ранних теоретических работ по квазикристаллам была инициирована мозаиками Пенроуза и их 3D-аналогами (Steinhardt & Ostlund, 1987).



**Вставка II.** Пятинитевый плетеный рисунок на основе ромбической мозаики Пенроуза. Фрагмент кофейного столика, спроектированного и выполненного Робертом Маккеем (изображение в цвете см. в Приложении)



Набор ячеек, составляющих мозаику Пенроуза, — это пример *апериодического набора ячеек*, что подразумевает набор, способный замостить плоскость мозаикой, но из которого не может быть составлена периодическая мозаика. Менее ограничительной является концепция замощения, не являющегося периодическим. Некоторые примеры такого рода заслуживают особого внимания. Иерархическая решетка пятиугольных ячеек изображена на рис. 2.11. Она может быть получена путем итераций, начинающихся с единичного пятиугольника; при каждой такой итерации любая пятиугольная ячейка преобразуется в шесть более мелких пятиугольных ячеек. Зазоры между пятиугольниками, так же как и сами пятиугольники, могут быть заполнены всего лишь двумя типами ячеек (равнобедренный треугольник с базовым углом  $\pi/5$  и основанием, равным  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ , в единицах ребра пятиугольника и равнобедренный треугольник с базовым углом  $2\pi/5$  и основанием  $\tau^{-1}$ ). Таким образом получается непериодическое мозаичное заполнение плоскости (рис. 2.12) (Маскау, 1976). Любопытное моноэдрическое заполнение плоскости, в котором ячейки организованы спирально (рис. 2.13), было открыто Фодербергом (1937). Другие примеры спиральных мозаичных решеток можно найти у Фейеса Тота (1964) и Грюнбаума и Шепарда (1981; 1987).

## 2.7. Десятиугольник Гуммельт

Если разрешить ячейкам накладываться друг на друга, вместо того чтобы стыковаться ребро к ребру, получим в результате *накрытие пространства*. Гуммельт (1995; 1996; Gummelt & Bandt, 2000; Jeong & Steinhardt, 1997) обнаружила, что в случае накрытия  $E_2$  достаточно всего лишь одной ячейки с определенной

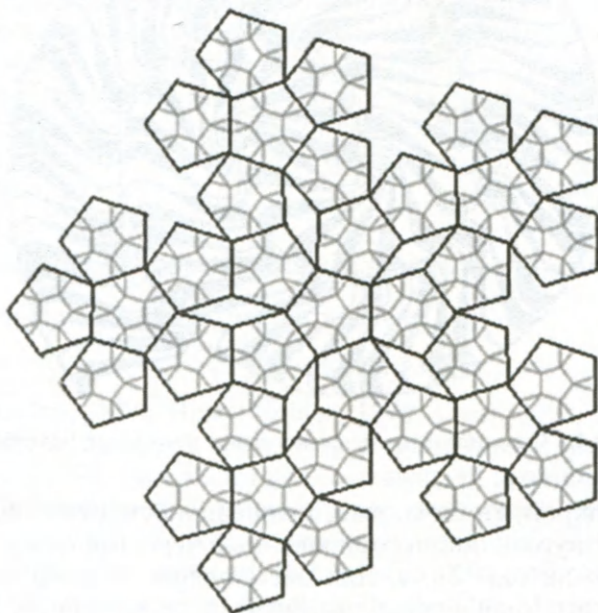
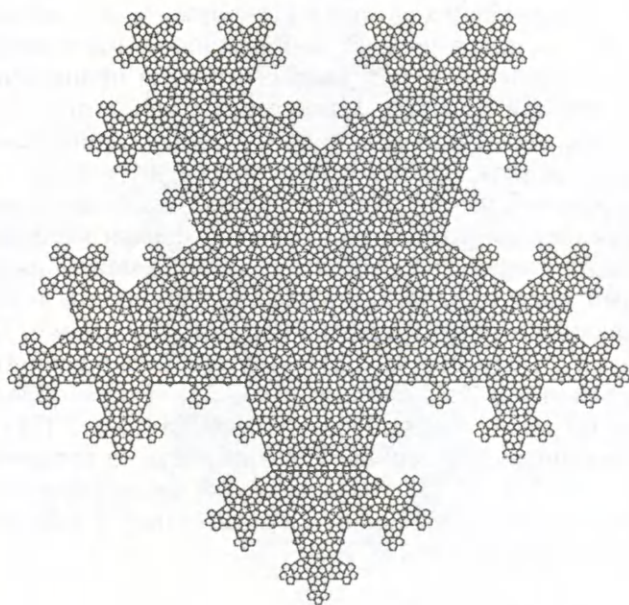


Рис. 2.11. Центральный участок иерархической модели из правильных пятиугольников



**Рис. 2.12.** Более крупный фрагмент иерархической пентагональной модели с зазорами между пятиугольниками, заполненными двумя типами треугольных ячеек



**Рис. 2.13.** Спиралевидное моноэдрическое замощение Водерберга

внутренней структурой, чтобы вызвать аperiodичность. Ячейка Гуммельт — это правильный десятиугольник, декорированный черными и белыми областями, как это показано на рис. 2.14а. Для обеспечения аperiodической решетки достаточно простого закона согласования «черное на черное, белое на белое» вместе с условием, что каждое ребро десятиугольника покрывается внутренней



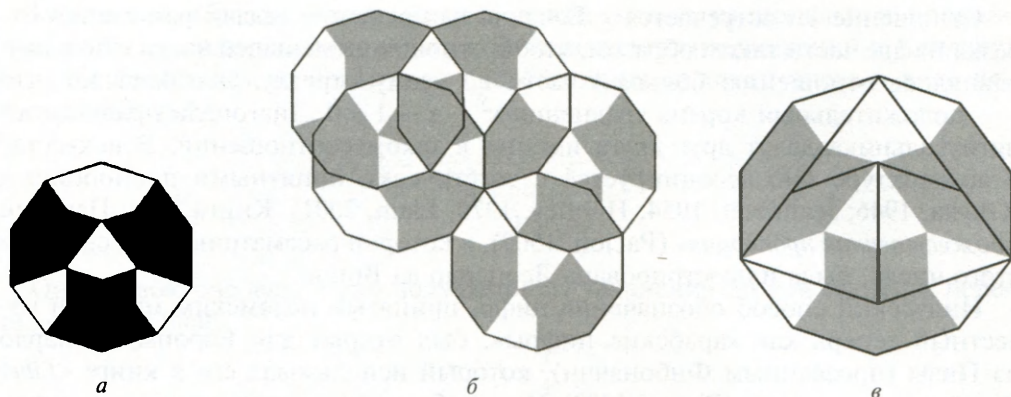


Рис. 2.14. (а) Десятиугольник Гуммельт, (б) фрагмент аperiodической решетки из перекрывающихся десятиугольников, (в) соответствие между решетками из десятиугольников Гуммельт и решетками из воздушного змея и стрелы Пенроуза

частью другого десятиугольника (рис. 2.14б). Результирующие решетки, как показала Гуммельт, эквивалентны мозаичным решеткам Пенроуза. Самый простой вид эквивалентности представлен на рис. 2.14в, где два воздушных змея и стрела были наложены на десятиугольник Гуммельт (Lord et al., 2000; 2001). Однако это не влечет с необходимостью эквивалентности решеток, основанных на декорировании ячеек решетки Пенроуза и получающихся декорированием десятиугольников Гуммельт. Были также исследованы некоторые интересные аспекты этой проблемы (Lord & Ranganathan, 2001a, b; Jeong, 2003). С покрытием Гуммельт близко связан другой метод, разработанный Жано и Патера (1998) для создания аperiodических наборов точек путем перекрывания десятиугольников. Стейнхардом и др. (1998) была предложена замечательная модель декагонального квазикристалла Al–Ni–Co, в которой атомы декорируют верхнюю и нижнюю поверхности десятиугольной призмы, а вся структура создается за счет правил согласования Гуммельт. Несколько других декагональных фаз удалось построить подобным образом (Lord & Ranganathan, 2001 a, b).

## 2.8. Божественная пропорция и последовательность Фибоначчи

*Золотое число*  $\tau$  (иногда обозначается также  $\phi$ )

$$\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1,618033989...$$

(Pacioli, 1509; Dunlap, 1998; Herz-Fischler, 1998; Livio, 2003; Воробьев, 1984) является фундаментальным для геометрии с симметриями пятого и десятого порядка (Hargittai, 1992), так как это длина диагонали правильного пятиугольника с единичной длиной ребра, а также радиус окружности, описанной около правильного десятиугольника с единичной длиной ребра. Таким образом, число  $\tau$  внутренне присуще мозаикам Пенроуза, и здесь уместно, по-видимому, сделать короткое отступление для описания его свойств. Мы встретимся с этим числом и в последующих главах.

Отношение  $1:\tau$  встречается у Евклида как решение задачи разделения отрезка на две части таким образом, чтобы отношение меньшей части к большей равнялось отношению большей части ко всему отрезку. Это означает, что  $\tau$  — положительный корень уравнения  $x^2 - x - 1 = 0$ . Диагонали правильного пятиугольника делят друг друга именно в таком соотношении. В искусстве и архитектуре оно ассоциируется с эстетически приятными пропорциями (Ghyka, 1946; Jeanneret, 1954; Huntley, 1970; Elam, 2001). Книга Луки Паччоли «*Божественная пропорция*» (Pacioli, 1509), в которой рассматриваются свойства этого числа, была иллюстрирована Леонардо да Винчи.

Индусский способ обозначения цифр, принятый исламским миром и известный теперь как «арабские цифры», был открыт для Европы Леонардо из Пизы (прозванным Фибоначчи), который использовал его в книге «*Liber Abaci*» («Книга счета») (Pisano, 1202). Новое обозначение со временем вытеснило неудобное римское и вывело счеты (abacus) из употребления. В «*Liber Abaci*» Фибоначчи рассматривал последовательность чисел

$$1 \ 1 \ 2 \ 3 \ 5 \ 8 \ 13 \ 21 \ 34 \dots$$

(теперь известную как *числа Фибоначчи*), где каждое число является суммой двух предыдущих:

$$f_1 = f_2 = 1, f_{n+1} = f_n + f_{n-1}.$$

Фибоначчи объяснял эту последовательность на примере размножения популяции кроликов. Начнем с пары крольчат, обозначив ее буквой  $B$ . В конце месяца они стали взрослыми:  $B \rightarrow A$ . К концу следующего месяца эта взрослая пара произведет новую пару крольчат:  $A \rightarrow AB$ . Предположим, что кролики бессмертны, тогда мы получим последовательность:

$$B \ A \ AB \ ABA \ ABAAB \ ABAABABA \ ABAABABAAB\dots$$

Видно, что популяция растет от месяца к месяцу в соответствии с последовательностью числового ряда Фибоначчи. Эти буквенные последовательности были детально исследованы в связи с теорией квазикристаллов. В пределе бесконечная вереница символов является *апериодической* — «одномерный (1D) квазикристалл». Отметим его *иерархическую* структуру — каждая из последовательностей в этой последовательности последовательностей получается сцеплением конца и начала двух предыдущих последовательностей.

Ромбическая мозаичная решетка Пенроуза фактически является 2D-обобщением этой 1D-структуры. Сетки Аммана, связанные с решеткой Пенроуза, образуют пять наборов параллельных линий; в пределах каждого набора интервалы между линиями, равные  $\tau$  и 1, образуют рассмотренную выше последовательность из  $A$  и  $B$ .

Числовая последовательность Фибоначчи обладает множеством удивительных свойств (Danlap, 1997). В частности, для связи геометрии квазикристаллов и их кристаллических аппроксимантов существенно то обстоятельство, что отношения последовательных членов в пределе стремятся к золотому числу:

$$\frac{1}{2}, \frac{2}{1}, \frac{3}{2}, \frac{5}{3}, \frac{8}{5}, \frac{13}{8}, \frac{21}{13}, \dots, \tau$$



Мы, таким образом, получаем последовательность рациональных аппроксимаций к иррациональному числу  $\tau$ . Этот результат (восходящий к Кеплеру) является следствием любопытного представления золотого числа в виде непрерывной дроби:

$$\tau = 1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \dots}}}$$

Она, в свою очередь, легко получается из уравнения второй степени, переписанного в виде

$$\tau = 1 + \frac{1}{\tau}$$

## 2.9. Случайные мозаики

Случайные разбиения пространств  $E_2$  или  $E_3$  возникают естественным образом в различных объектах: в структурах биологических клеток; в геологических формациях; в зернистых структурах металлов и керамик и в пене. Для них имеют место неожиданные статистические законы, которые выявляют подобие, лежащее в основе этих очень разных объектов (Kikuchi, 1965; Weaire & Rivier, 1984).

## 2.10. Сферические разбиения

Несколько основополагающих идей относительно разбиений плоскости  $E_2$ , изложенных в предшествующих разделах, достаточно для наших целей. Более основательное рассмотрение сложных проблем разбиений  $E_2$  дано в книге Грюнбаума и Шепарда «Мозаики и решетки» (Grunbaum & Shephard, 1987). Обратимся теперь к разбиению пространства  $S_2$  (т.е. разбиению поверхности сферы на многоугольные области).

Кеплер доказал, что единственными конечными многогранниками с гранями в виде правильных многоугольников и одинаково окруженными вершинами, являются прежде всего пять *правильных* многогранников, или «тел Платона»,

{3, 3} {3, 4} {4, 3} {3, 5} {5, 3} (эквивалентные обозначения  $3^3 3^4 4^3 3^5 5^3$ )

(рис. 2.15), плюс 13 тел Архимеда

$3.6^2$      $3.8^2$      $3.4.3.4$      $4.6^2$      $4.6.8$      $3.4^3$      $4.3^4$      $5.6^2$      $3.12^2$   
            $3.5.3.5$      $3.4.5.4$      $4.6.10$      $5.3^4$

(рис. 2.16, заметим, что «курносый» куб  $4.3^4$  и «курносый» додекаэдр  $5.3^4$  существуют в двух энантиотропных версиях каждый), плюс призмы и антипризмы порядка  $p:4^2.p$  и  $3^3.p$ . Из последних публикаций, посвященных телам Платона и Архимеда, можно порекомендовать книги Кромвелла (Cromwell, 1999) и Суттона (2002), а также Бескина и Бескина (1984). Работа Кеплера о разбиениях и многогранниках рассмотрена Кромвеллом (Cromwell, 1995; 1999). Тела Архимеда, призмы и антипризмы вместе составляют класс *полуправильных* многогранников. Модели этих фигур могут быть созданы путем сгибания плоских

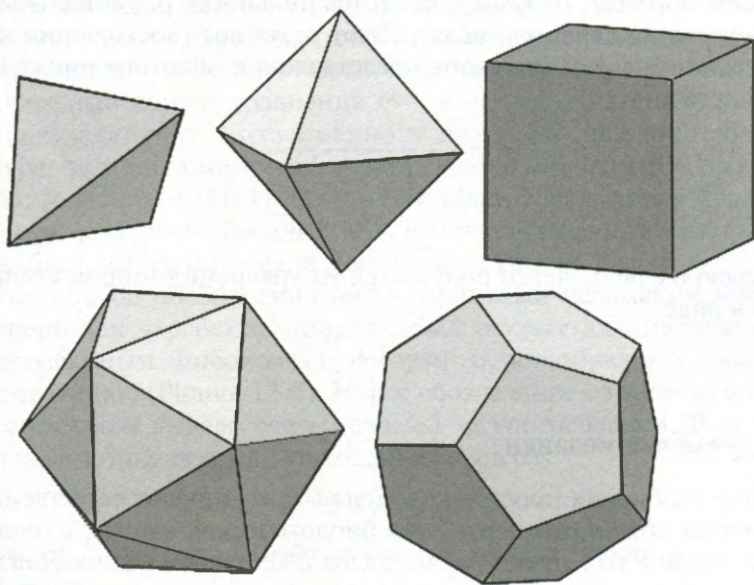


Рис. 2.15. Пять тел Платона (правильных многогранников): тетраэдр, октаэдр, куб, икосаэдр и додекаэдр

разверток (Cundy & Rollett, 1961; Williams, 1979, и т.д.) — идея, которая впервые появилась в книге Альбрехта Дюрера «Искусство измерений» (Dürer, 1523), где представлены плоские развертки тел Платона (рис. 2.17). Все вершины этих 3D-фигур лежат на описанной сфере; часто удобно рассматривать эквивалентное замощение поверхности сферы  $S_2$  (рис. 2.18).

Концепция полуправильных многогранников может быть обобщена таким образом, чтобы грани были правильными «звездчатыми» многоугольниками, пересекающимися как в правильных многогранниках  $\{5/2, 3\}$  и  $\{5/2, 5\}$  (Kepler, 1619) и дуальных им фигурах  $\{3, 5/2\}$   $\{5, 5/2\}$  (Poincaré, 1810). Обзор обобщенных полуправильных многогранников был предпринят Коксетером и др. (1953), и их перечень, как показал Скиллинг (1975), является полным. Веннингер (1971; 1983) представил модели и описал методы построения таких объектов и дуальных им фигур.

Два интересных способа, которыми мозаики или многогранники могут быть связаны друг с другом, — это либо процесс *усечения*, либо соотношение *дуальности*. Рисунок 2.19 иллюстрирует последовательность многогранников, полученную последовательным усечением куба:  $4^3$  (куб) —  $3.8^2$  (усеченный куб) —  $3.4.3.4$  (кубооктаэдр) —  $4.6^2$  (усеченный октаэдр) —  $3^4$  (октаэдр).

Многогранники Архимеда, которые особенно важны в силу их заметной роли в структуре материалов, — это усеченный тетраэдр, или многогранник Фриауфа,  $3.6^2$ , кубооктаэдр  $4.6.4.6$ , усеченный октаэдр  $4.6^2$  и — с момента обнаружения  $C_{60}$  — икосододекаэдр  $5.6^2$ .

Пара двумерных разбиений или пара многогранников являются дуальными по отношению друг к другу, если каждая грань одного содержит только



одну вершину другого и каждая пара вершин, соединенная ребром в одной фигуре, соответствует паре граней, имеющих общее ребро в другой. Так, например, куб  $4^3$  и октаэдр  $3^4$  — дуальны, так же как икосаэдр  $3^5$  и додекаэдр  $5^3$ ; тетраэдр  $3^3$  дуален самому себе. Дуальные тела Архимеда фигуры иногда называют телами Каталана (Catalan, 1865). Их грани конгруэнтны, но неправильны. Два важных случая — *ромбический додекаэдр* (дуален кубооктаэдру 3.4.3.4) и *ромбический триаконтаэдр* (дуален икосододекаэдру 3.5.3.5). Они изображены на рис. 2.20.

Кеплеровские одиннадцать замощений  $E_2$  и двадцать разбиений  $S_2$  являются *вершинно транзитивными* или *равновершинными* (одновершинными), т.е. любая вершина может быть переведена в любую другую за счет симметрии мозаики — все вершины *эквивалентны* относительно операций группы симметрии. Дуальные им структуры являются соответственно *гранетранзитивными*, или *равногранными*. Вершины и ребра мозаики в 2D-пространстве составляют *2D-сетку*. Сетка является *одновершинной*, *бинодальной*, *тринодальной* и т.д. в соответствии с числом неэквивалентных вершин. Заметим, что эти концепции

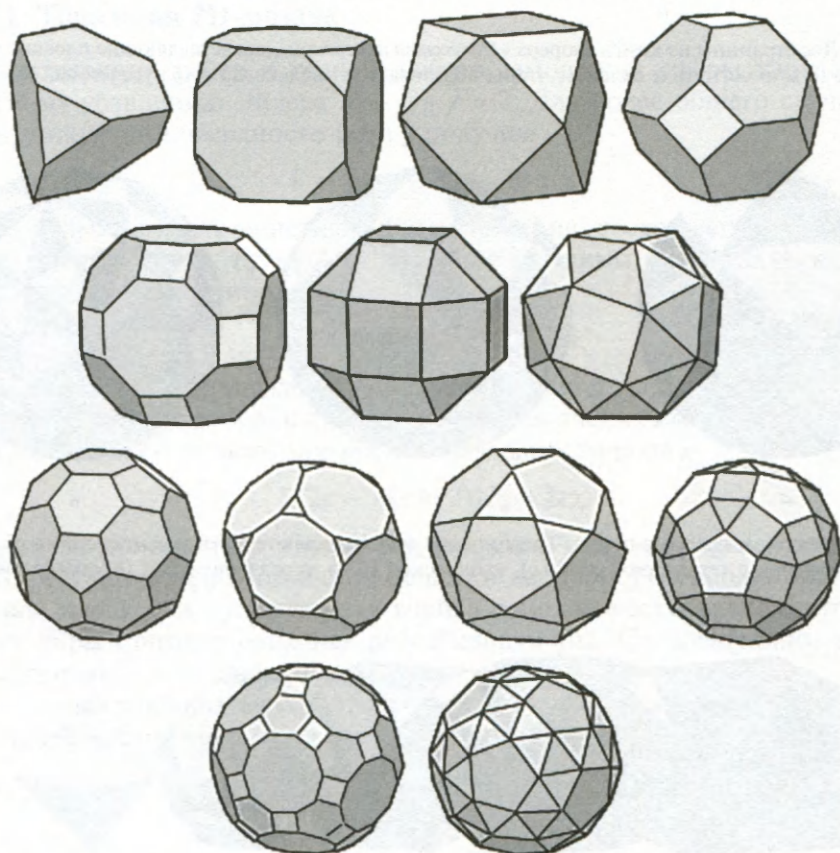


Рис. 2.16. Тринадцать тел Архимеда (полуправильных многогранников)

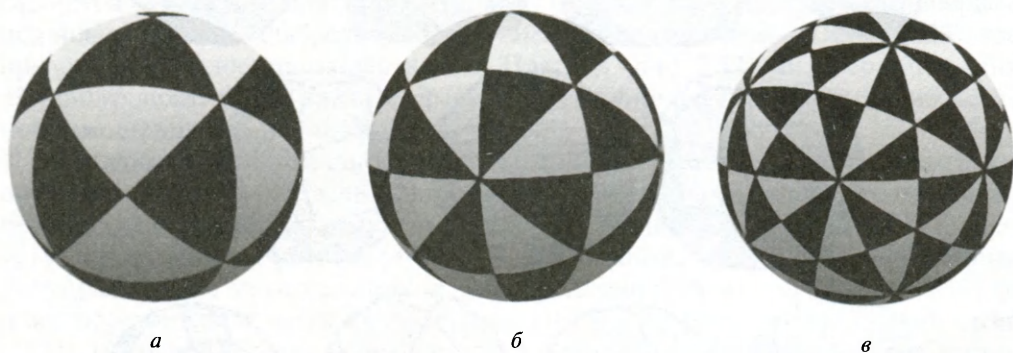
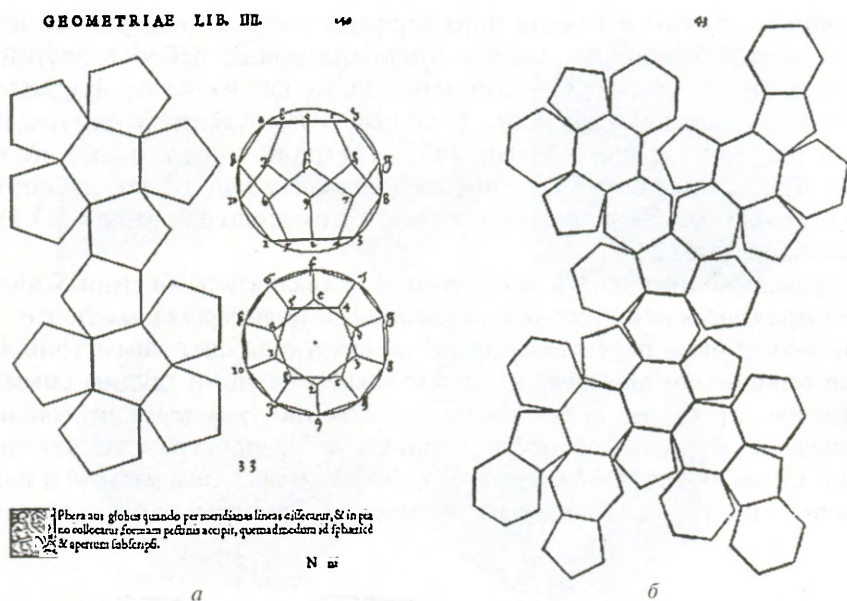


Рис. 2.18. Сферические замощения. Треугольные ячейки являются фундаментальными областями для решеток с тетраэдрической (а), кубической (б) и икосаэдрической (в) симметрией



Рис. 2.19. Последовательное усечение куба



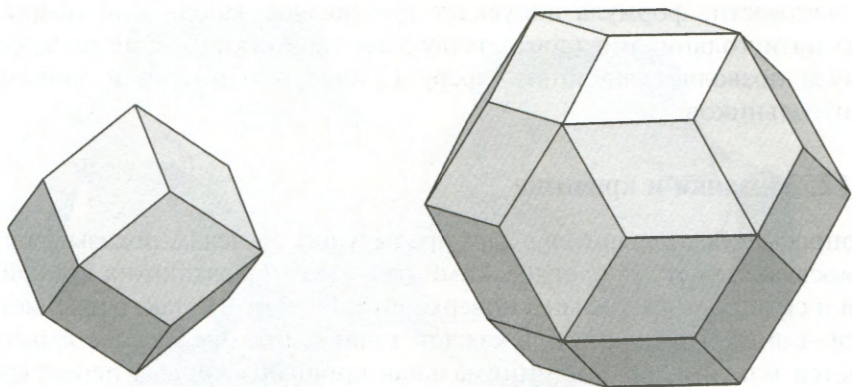


Рис. 2.20. Ромбический додекаэдр и ромбический триаконтаэдр

являются топологическими; группа симметрии топологической сетки — это группа перестановок вершин, которая переставляет также и ребра.

## 2.11. Топология 2D-мозаик

Числа вершин, ребер и граней любого замощения сферы удовлетворяют известному уравнению Эйлера  $V - E + F = 2$ . Для более общего случая замощения замкнутой поверхности рода  $g$  получим

$$V - E + F = 2 - 2g = \chi,$$

где  $\chi$  — эйлерова характеристика. Для замощения, состоящего из  $F_3$  треугольников,  $F_4$  квадратов ...  $F_n$   $n$ -угольников, все вершины которого  $c$ -связны, мы имеем следующие соотношения:

$$F = \Sigma F_n, \quad 2E = \Sigma nF_n = cV$$

(т.е. каждое ребро принадлежит двум вершинам и двум ячейкам, к каждой вершине подходит  $c$  ребер, и каждая  $n$ -угольная ячейка имеет  $n$  вершин). Следовательно, для  $c$ -связного замощения поверхности рода  $g$

$$\Sigma \{2c - n(c - 2)\} F_n = 2c\chi.$$

Формула, приведенная в разд. 2.4, является частным случаем этого более общего результата: для мозаичной решетки двумерной периодичности на евклидовой плоскости элементарная ячейка топологически эквивалентна тору, так как пары противоположных ребер идентичны. Следовательно, эйлерова характеристика здесь равна нулю.

Замощения топологической сферы, при которых ко всем вершинам подходит одинаковое число ребер, должны удовлетворять следующим условиям:

$$(c = 3) \quad 3F_3 + 2F_4 + F_5 - F_7 - 2F_8 - \dots = 12$$

$$(c = 4) \quad F_3 - F_5 - 3F_7 - \dots = 8$$

$$(c = 5) \quad F_3 - 2F_4 - 5F_5 - 8F_6 - \dots = 20$$

В частности, формула допускает трехсвязное заполнение сферы двенадцатью пятиугольниками (соответствующее додекаэдру). Еще интереснее, что формула позволяет заполнять сферу 12 пятиугольниками и любым числом шестиугольников.

## 2.12. Мозаики и кривизна

Вопросы, обсуждавшиеся в двух предыдущих разделах, показывают близкую взаимосвязь между топологическими свойствами мозаики на кривой поверхности и свойствами кривизны поверхности. Почему это так, объясняет теорема Гаусса—Бонне. Поверхность в каждой точке имеет две *главные кривизны*; ими являются максимальная и минимальная кривизны кривых пересечения этой поверхности со всевозможными плоскостями, проведенными через нормаль к поверхности. *Гауссова кривизна*  $K$  является их произведением. Отрицательная гауссова кривизна в точке означает, что поверхность в окрестности этой точки «седловидная».

Рассмотрим  $n$ -угольник на искривленной поверхности, ребра которого являются геодезическими линиями<sup>1</sup>. Обозначим через  $\theta$  сумму его внутренних углов. Теорема Гаусса—Бонне гласит, что справедливо следующее равенство:

$$\int_A K dS = \theta - (n - 2)\pi,$$

где интегрирование проведено по поверхности сферы, заключенной в  $n$ -угольник.) Для мозаики на замкнутой поверхности мы можем суммировать по всем ячейкам. Так как  $\Sigma \theta = 2\pi V$  и  $\Sigma (n - 2)F_n = 2E - 2F$ , мы имеем теорему Гаусса—Бонне, связывающую интегральную гауссову кривизну с эйлеровой характеристикой:

$$\int_S K dS = 2\pi(V - E + F) = 2\pi\chi.$$

Давайте предположим теперь, что геодезический многоугольник — это ячейка, принадлежащая трехсвязному замощению поверхности, и сделаем упрощающее допущение, что ребра в каждой вершине встречаются под углом около  $2\pi/3$ . Тогда

$$(3/\pi) \int_A K dS = 6 - n.$$

Таким образом, ячейки с  $n < 6$  вносят свой вклад в области положительного искривления (12 пятиугольников как раз достаточно для того, чтобы изогнуть поверхность в топологическую сферу, как в фуллеренах), в то время как ячейки с  $n > 6$  вносят свой вклад в области отрицательной кривизны. Сетка на рис. 2.21 иллюстрирует этот процесс. Она состоит из шести- и восьмиугольников и лежит на поверхности с отрицательной гауссовой кривизной (на самом деле изображена пара элементарных ячеек  $P$ -поверхности с тройной периодичностью, которая будет детально рассмотрена в гл. 9). Воображае-

<sup>1</sup> Геодезическая линия — обобщение прямой линии в евклидовом пространстве на случай неевклидовых пространств; в малой области на искривленной поверхности геодезические являются кратчайшими кривыми между двумя точками. — Прим. ред.



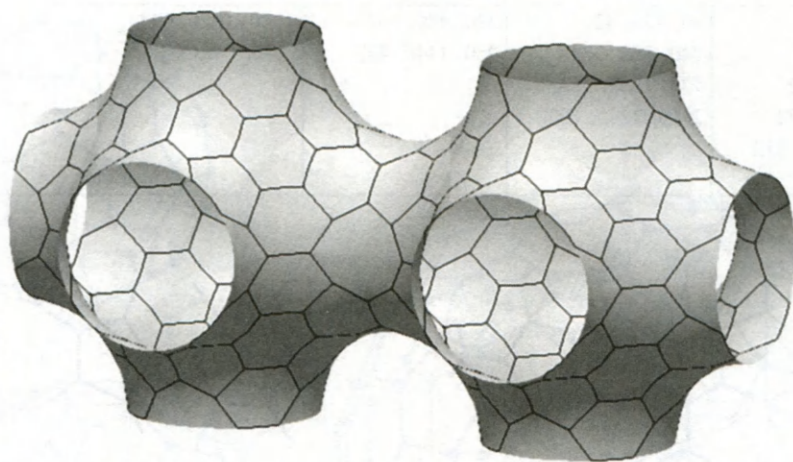


Рис. 2.21. Пример гипотетического материала, известного как «шварцит»: непрерывная трижды периодическая поверхность, образованная из графитовых листов. Восьмиугольные кольца между шестиугольниками обеспечивают отрицательную гауссову кривизну

мые углеродные материалы, состоящие из графитовых листов отрицательной кривизны, образующие подобные трехмерно-периодические структуры, называются *шварцитами* (Mackay & Terrones, 1991; 1993). Исследовались и другие идеи, как придать графитовым листам кривизну за счет введения пяти- и семиугольников, и были описаны интересные геометрические конфигурации как наблюдаемые, так и гипотетические (Terrones & Terrones, 1996; 2003; Terrones et al., 2004).

### 2.13. Фуллерены

Шестьдесят вершин многогранника Архимеда  $5.6^2$  (усеченный икосаэдр) соответствуют позициям атомов углерода в фуллерене  $C_{60}$  (Kroto et al., 1985). Бездефектные фуллерены с большим количеством атомов также соответствуют замощениям сфер шестиугольниками и пятиугольниками (Smalley & Curl, 1991; Chung & Sternberg, 1993). В соответствии с формулой для трехсвязных мозаик число пятиугольников должно быть равно 12. Число шестиугольников может изменяться.

Для любой трехсвязной сферической сетки (или, в данном контексте, для любой трехсвязной сетки на любой поверхности) возможны два типа итерационных процедур, которые позволяют ввести больше шестиугольных ячеек, как это изображено на рис. 2.22. Каждая итерация первой процедуры изменяет число вершин, ребер и граней в соответствии с  $V \rightarrow 4V$ ,  $E \rightarrow 4E$ ,  $F_6 \rightarrow F_6 + E$  (остальные  $F_n$  неизменны); каждая итерация второй процедуры дает:  $V \rightarrow 2E$ ,  $E \rightarrow 3E$ ,  $F_6 \rightarrow F_6 + V$  (остальные  $F_n$  неизменны). Эти две операции коммутативны (перестановочны). Начав с додекаэдра и применив эти две процедуры, мы можем вывести возможное существование фуллеренов с точной симметрией икосаэдра (см. таблицу ниже):

20, 30, 12	80, 120, 42	320, 480, 162	1280, 1920, 642	...
60, 90, 32	240, 360, 122	950, 1440, 482	...	
180, 270, 92	720, 1080, 362	...		
540, 810, 272	2160, 3240, 1082	...		
1620, 2430, 812	...			
...				

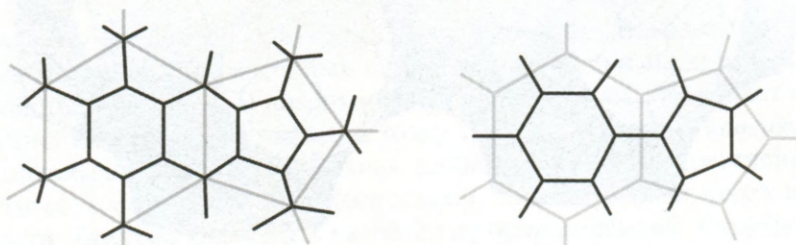


Рис. 2.22. Два типа итераций, примененные к 3-связному разбиению

Каждая тройка чисел в этой таблице означает  $V$ ,  $E$ ,  $F$ . Шаг вправо соответствует итерации первого типа, шаг вниз — итерации второго типа. Три случая,  $V = 60, 80$  и  $180$ , показаны на рис. 2.23.

Применяя первую итерацию  $m$  раз и вторую итерацию  $n$  раз начиная с додекаэдра, получаем многогранник с гексагональными и (12) пятиугольными гранями  $s$ :

$$V = 20N, \quad E = 30N, \quad F = 2 + 10N,$$

где  $N = 4^m 3^n$ . Это относится ко всем фуллеренам, которые имеют точную симметрию икосаэдра. Конечно, существуют молекулы фуллеренов с более низкой симметрией, наипростейший из которых  $C_{70}$ .

Дефекты в образовании пятиугольных и семиугольных колец могут существовать в слоях графита<sup>1</sup>. Общая плоскость слоя сохраняется, пока  $F_5 = F_7$ . Подобным образом могут возникать дефекты в фуллеренах в форме семиугольных колец, и до тех пор, пока они компенсируются тем же числом дополнительных пятиугольников, глобальная форма (топологическая сфера) не изменяется. Действительно, более крупные «совершенные» фуллерены с 12 пятиугольниками стремятся быть менее сферическими; конфигурации с меньшей энергией, которые являются более близкими к сферическим, содержат семиугольные (и дополнительные пятиугольные) кольца (Terrones & Terrones, 2003).

Углерод в форме графита не является единственным кристаллическим материалом, состоящим из слабо связанных слоев с гексагональными решетками. Можно предположить, что другие материалы с таким типом слоистой структуры могут образовывать фуллереноподобные молекулы, в которых слой скручен в сферу благодаря наличию дефектов. В некоторых металлических дисульфидах, которые состоят из слоев шестиугольных колец, наблюдалось образование подобных наночастиц (Tenne et al., 1992; Margulis et al., 1993; Tenne et al., 1998; Terrones & Terrones, 2003). Вершины шестиугольников в этих структурах могут

<sup>1</sup> Недавние исследования графена показали, что дефектов очень мало. — Прим. ред.



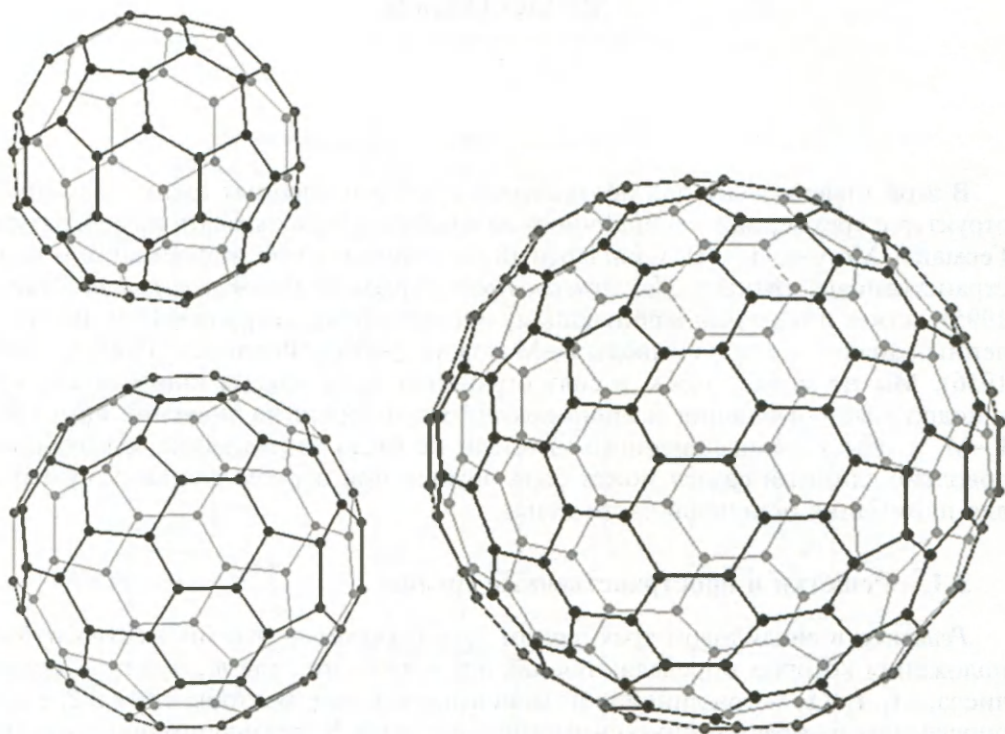


Рис. 2.23. Три фуллерена с совершенной икосаэдрической симметрией:  $C_{60}$ ,  $C_{80}$  и  $C_{180}$

быть двух типов, они чередуются вокруг гексагональных колец. (Слои в этих материалах в действительности являются тройными слоями; вокруг гексагональных колец атомы металла чередуются с парами атомов серы, один над и один под плоскостью металлов.) Таким образом, чтобы изогнуть структуру, в качестве дефектов могут быть использованы только кольца с четным числом вершин. Вместо 12 пятиугольных дефектов 6 четырехугольных дефектов могут свернуть слой в сферу, что влечет появление частиц с симметрией скорее кубической, чем икосаэдрической.

## Глава 3

### 3D-МОЗАИКИ

---

В этой главе и далее для обозначения пространственных групп симметрии структур с трехмерной периодичностью мы будем использовать номенклатуру Германа–Могена (Г–М). Стандартный источник полной информации о пространственных группах, *Международные таблицы по кристаллографии* (Hahn, 1995), может показаться начинающему исследователю устрашающим. Великолепный анализ групп и символы Г–М можно найти у Филлипса (Phillips, 1946; 1956). Мы не можем здесь, в силу ограниченности объема книги, вдаваться в подробные объяснения и лишь кратко остановимся на значении символов Г–М, чтобы у непосвященного читателя не было затруднений. Следующий довольно длинный раздел может быть опущен при первом чтении без ущерба для понимания остальной части главы.

#### 3.1. Решетки и пространственные группы

*Решетка* в евклидовом трехмерном пространстве — это множество точек, положения которых определяются как  $n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3$ , где  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  — целые числа, а  $\mathbf{t}_1$ ,  $\mathbf{t}_2$  и  $\mathbf{t}_3$  — три линейно независимых вектора. Векторы  $n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3$  определяют трансляционную симметрию решетки. В трехмерном пространстве существует всего 14 различных типов решеток, известные как *решетки Браве*, они показаны на рис. 3.1.

Чтобы определить систему координат, бывает удобно выбрать три вектора решетки,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , которые не обязательно должны быть ребрами ( $\mathbf{t}_1$ ,  $\mathbf{t}_2$  и  $\mathbf{t}_3$ ) *примитивной* ячейки. Используемые обычно системы координат также показаны на рис. 3.1. Отметим различные варианты отношений между этими тремя векторами (см. таблицу).

Кубическая	$a = b = c$	$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = 0$
Гексагональная	$a = b$	$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = (-1/2)a^2$ , $\mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = 0$
Тетрагональная	$a = b$	$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = 0$
Ромбическая		$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = 0$
Моноклинная		$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} = 0$
Триклинная	Никаких особых ограничений	

Любая структура с трехмерной периодичностью (кристаллическая структура) по определению обладает тремя независимыми симметричными преобразованиями параллельного переноса (трансляциями). Следовательно, любая структура с тройной периодичностью ассоциируется с одной из 14 решеток Браве. Она может также иметь *симметрии относительно фиксированной точки*: повороты вокруг осей, проходящих через фиксированную точку, отражения в проходящих через нее плоскостях и различные их комбинации (инверсия, инверсионные и зеркальные повороты). Соответствующие группы симметрии называются *точечными группами*. Имеются только 32 группы точечной симметрии, совместимые



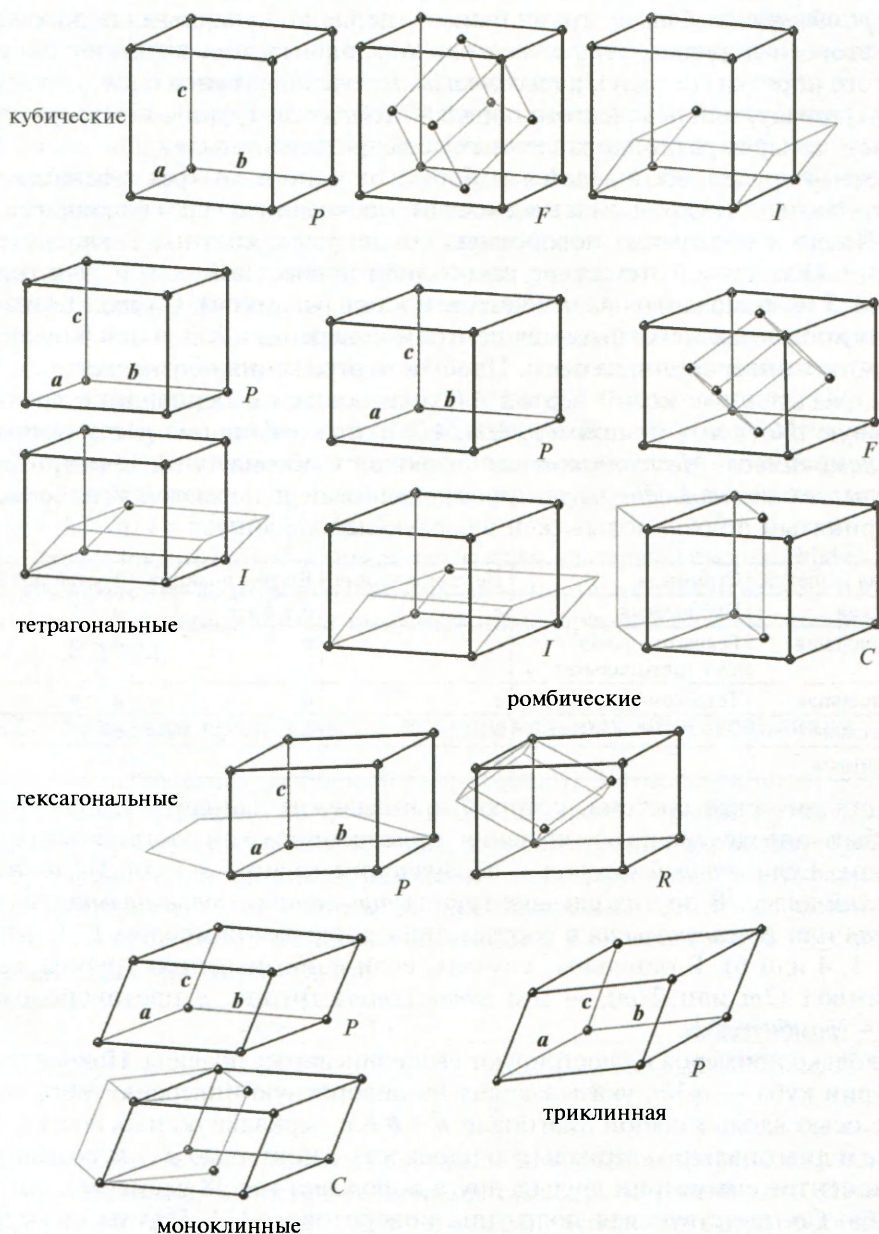


Рис. 3.1. Четырнадцать решеток Браве. Обычно используемые элементарные ячейки обозначены черным. Буквами  $P$ ,  $F$ ,  $I$  и  $C$  обозначены примитивная, гранецентрированная, объемноцентрированная и базоцентрированная ячейки соответственно, буквой  $R$  — тригональная элементарная ячейка. Примитивные ячейки, показанные светло-серыми линиями, могут быть меньше элементарных

с трехмерной периодичностью. Они могут быть разбиты на семь *кристаллических систем* в соответствии с числом и порядком их поворотных осей. *Триклинная* точечная группа не имеет поворотной симметрии, у *моноклинной* точечной группы только одна поворотная ось второго порядка (называемая иногда диадой), а *ромбическая* обладает тремя взаимно перпендикулярными поворотными осями второго порядка. *Тетрагональная* точечная группа включает одну ось четвертого порядка (тетраду), а *гексагональная* точечная группа одну ось третьего порядка (триаду) или ось шестого порядка. *Кубические* группы характеризуются наличием четырех разнонаправленных осей третьего порядка.

Точечная группа обозначается набором от одного до трех символов. Эти символы соответствуют осям и плоскостям, проходящим через фиксированную точку. Число  $n$  обозначает поворотную ось на углы, кратные  $2\pi/n$ , где  $n = 2, 3, 4$  или  $6$  ( $1$  означает отсутствие какой-либо поворотной оси, и, как хорошо известно,  $5$  невозможно из-за несовместимости с решеткой). Символ  $\bar{1}$  означает, что фиксированная точка является центром инверсии, а  $2, \bar{3}, 4$  или  $\bar{6}$  относятся к поворотно-инверсионным осям. Плоскость отражения обозначается  $m$ . Число и  $m$ , разделенные косой чертой, обозначают ось и перпендикулярную ей зеркальную плоскость (например,  $3/m, 4/m$ ); эта комбинация рассматривается как *единый символ*. *Местоположение* символов в обозначении точечной группы указывает на *относительную ориентацию* осей и нормалей к плоскостям. Общепринятый подход подытожен в следующей таблице:

Исходная решетка	Сингония	Первая позиция	Вторая позиция	Третья позиция
Кубическая	Кубическая	$c$	$a + b + c$	$a - b$
Гексагональная	Гексагональная или тригональная	$c$	$a$	$a - b$
Тетрагональная	Тетрагональная	$c$	$a$	$a - b$
Ромбическая		$a$	$b$	$c$
Моноклинная		$b$		

Кристаллическая система, которой принадлежит данная точечная группа, может быть определена из обозначения, присвоенного ей в соответствии с этим правилом. Если *второй* символ в обозначении группы  $3$  (или  $\bar{3}$ ), то имеем *кубический* класс. В других случаях группа *триклинная*, *тригональная*, *тетрагональная* или *гексагональная* в соответствии с первым символом  $1, 3, 4$  или  $6$  (или  $\bar{1}, \bar{3}, 4$  или  $\bar{6}$ ). В остальных случаях, если в обозначениях группы *только один* символ ( $2m$  или  $2/m$ ), — это *моноклинная* группа, в противоположном случае — *ромбическая*.

Несколько примеров иллюстрируют вышеописанные правила. Полная группа симметрии куба —  $m\bar{3}m$ , указывающая на поворотную инверсию третьего порядка с осью вдоль главной диагонали  $a + b + c$ , зеркальную плоскость с нормалью  $c$  и диагональную зеркальную плоскость с нормалью  $a - b$ ; воздействие этих элементов симметрии друг на друга порождает все 48 элементов симметрии куба. Соответствующая подгруппа поворотов — 432. Группа симметрии правильного тетраэдра —  $43m$ . Группа симметрии правильной шестигранной призмы —  $6/m\bar{3}m$ ; гексагональной антипризмы —  $3m\bar{2}$ .

С помощью обозначений Г–М определяется каждая из 230 пространственных групп. Первый символ, по Г–М, — заглавная буква  $P, F, I, C$  или  $R$ , обознача-



ющая тип решетки (т.е. трансляционной подгруппы пространственной группы). Для 73 пространственных групп за ним следует просто название точечной группы; это так называемые *симморфные* пространственные группы. Символы Г—М для остальных пространственных групп определяются описанными выше правилами, касающимися ориентации осей и плоскостей, за тем лишь исключением, что *винтовые оси* могут занимать места поворотных осей, а *плоскости скользящего отражения* — зеркальных плоскостей.

*Винтовое преобразование* — комбинация поворота и параллельного переноса вдоль направления оси. Винтовые оси, существующие как элементы пространственных групп, — это  $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ . Винтовое преобразование  $n_m$  — результат последовательных операций поворота на угол  $2\pi/n$  и параллельного переноса вдоль данной оси, эквивалентного  $m/n$  части соответствующей примитивной трансляции решетки. *Преобразование скользящего отражения* — это отражение в некоторой плоскости, сопровождающееся переносом, параллельным плоскости и эквивалентным половине примитивной трансляции решетки. Буквы *a*, *b* и *c* означают скользящее отражение с трансляционными компонентами  $a/2$ ,  $b/2$  и  $c/2$  соответственно. Скользящее отражение с переносом  $(a + b)/2$  обозначается *n*. В символах Г—М также встречается буква *d*. Она обозначает скользящее отражение с переносом, равным половине центрирующей трансляции, например  $(a + b)/4$  в группах типа *F* и *C* или  $(a + b + c)/4$  в группах типа *I*.

Все это не так сложно, как может показаться на первый взгляд. Эффективный путь приобретения знаний в этой области — постараться увидеть на изображениях структур разнообразные симметричные преобразования, обозначенные в символах Г—М.

### 3.2. Упаковка правильных и полуправильных многогранников

Одно из возможных разбиений (заполнений) 3D-пространства — это упаковка многогранников, не оставляющая зазоров. Термин «многогранник» является очень общим; полезно начать с рассмотрения вершинно транзитивных трехмерно периодических разбиений пространства  $E_3$  полуправильными многогранниками. Одиннадцать из них построены просто из слоев призм, где слои соответствуют решеткам 2D-мозаик Кеплера (рис. 2.1), состоящих из правильных многогранников:

$Pm\bar{3}m$ : $4^3$	$P6/m$ : $3 \cdot 4^2$	$P6/mmm$ : $4^2 \cdot 6$
$Cmmm$ : $4^3 + 3 \cdot 4^2$	$P4/mmm$ : $4^3 + 4^2 \cdot 8$	$P4/mbm$ : $4^3 + 3 \cdot 4^2$
$P6/m$ : $4^2 \cdot 6 + 3 \cdot 4^2$	$P6/mmm$ : $3 \cdot 4^2 + 4^2 \cdot 6, 4^3 + 3 \cdot 4^2 + 4^2 \cdot 6, 3 \cdot 4^2 + 4^2 \cdot 12, 4^3 + 4^2 \cdot 6 + 4^2 \cdot 12$	

Кроме призм, единственным полуправильным многогранником, заполняющим пространство, является усеченный октаэдр, который дает 3D-мозаику с симметрией  $Im\bar{3}m$ :  $4 \cdot 6^2$  (рис. 3.2). Эта конфигурация вызывает особый интерес в теории ячеистых структур (Kelvin & Weaire, 1997; Sadoc & Mosseri, 1999). Лорд Кельвин (Thompson, 1887; 1894) предсказал, что ячеистая структура с наименьшей поверхностью на единицу объема при условии, что все ячейки конгруэнтны, — это структура, получающаяся из упаковки  $4 \cdot 6^2$  за счет ми-

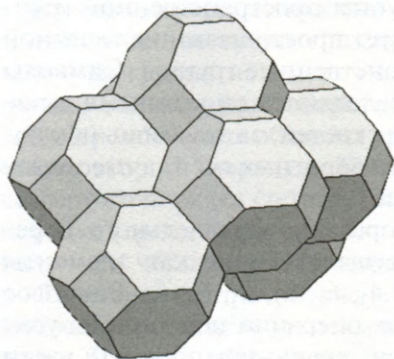


Рис. 3.2. Заполнение пространства усеченными октаэдрами

нимизации поверхностной энергии — грани многоугольных ячеек в этом случае слегка искривляются, как и ребра; таким образом, грани пересекаются под углом  $120^\circ$ , а ребра — под «углом тетраэдра»  $109.4^\circ$ . На основании этого усеченный октаэдр иногда называют «многогранником Кельвина».

Андреини (Andreini, 1907), по-видимому, был первым, кто взялся разыскивать другие примеры одноузловых 3D-замощений пространства правильными и полуправильными ячейками. Он обнаружил нижеследующие 12 разбиений, изображение которых можно найти у многих авторов (Critchlow, 1969; 2000; Pearce, 1978; Williams, 1979; и т.д.):

$Fd\bar{3}m$ :	$3^3 + 3 \cdot 6^2$
$Fm\bar{3}m$ :	$3 \cdot 6^2 + 3 \cdot 8^2 + 4 \cdot 6 \cdot 8$ , $3^3 + 3^4$ , $3^3 + 4^3 + 3 \cdot 4^3$ , $3 \cdot 6^2 + 3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4 + 4 \cdot 6^2$
$Pm\bar{3}m$ :	$3^2 + 3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$ , $3^4 + 3 \cdot 8^2$ , $4^3 + 3 \cdot 4^3 + 3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$ , $4^3 + 4^2 \cdot 8 + 3 \cdot 8^2 + 3 \cdot 4^3$ , $4^3 + 4 \cdot 6^2 + 4 \cdot 6 \cdot 8$
$Im\bar{3}m$ :	$4^2 \cdot 8 + 4 \cdot 6 \cdot 8$ , $4 \cdot 6^2$
$P6_3/mmc$ :	$3^3 + 3^4$

Усечение кубов в правильной упаковке кубов приводит к пустотам в форме октаэдров, таким образом, мы получаем правильное заполнение пространства полуправильными и правильными ячейками двух типов, *усеченными кубами* и *октаэдрами*. Дальнейшее усечение приводит к заполнению *кубооктаэдрами* и *октаэдрами* (рис. 3.3).

Примитивная элементарная ячейка *гранецентрированной кубической* (ГЦК) решетки может быть разбита на два тетраэдра и октаэдр. При повторении путем трансляции это дает заполнение пространства *тетраэдрами* и *октаэдрами* (рис. 3.4).

Та же примитивная элементарная ячейка ГЦК-решетки может быть разделена на два *тетраэдра* и два *усеченных тетраэдра*, что приводит нас к упаковке многогранников, показанной на рис. 3.5.

Усечение октаэдров и тетраэдров при разбиении пространства  $Fm\bar{3}m$ :  $3^3 + 3^4$  оставляет пустоты в виде кубооктаэдров, и мы приходим к заполнению пространства *усеченными тетраэдрами*, *усеченными октаэдрами* и *кубооктаэдрами* (рис. 3.6). Подобные конфигурации могут образовывать атомы бора и металла, причем атомы металла находятся в центрах усеченных октаэдров, окруженные 24 атомами бора в вершинах этих многогранников.

Совокупность *кубооктаэдров* с центрами на примитивной кубической решетке может быть связана *кубами* через квадратные грани. Пустоты в этой структуре могут быть заполнены *ромбокубооктаэдрами* ( $3 \cdot 4^3$ ). Подобным же



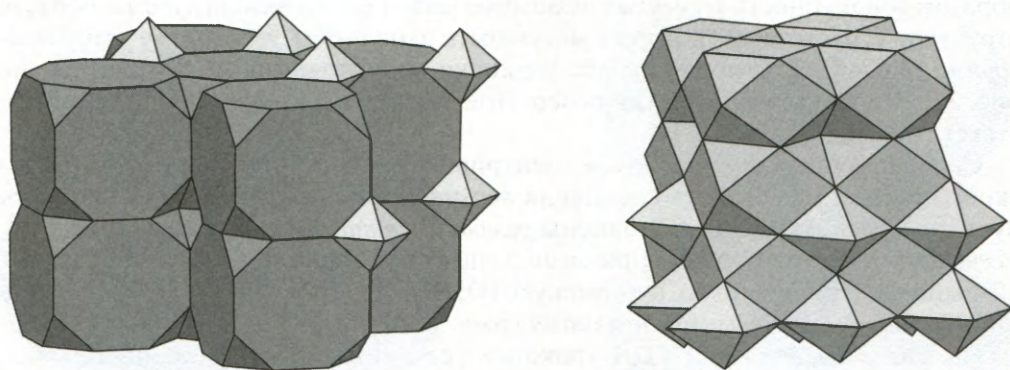


Рис. 3.3. Разбиения  $Pm\bar{3}m$ :  $3 \cdot 8^2 + 3^4$  и  $Pm\bar{3}m$ :  $3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4 + 3^4$

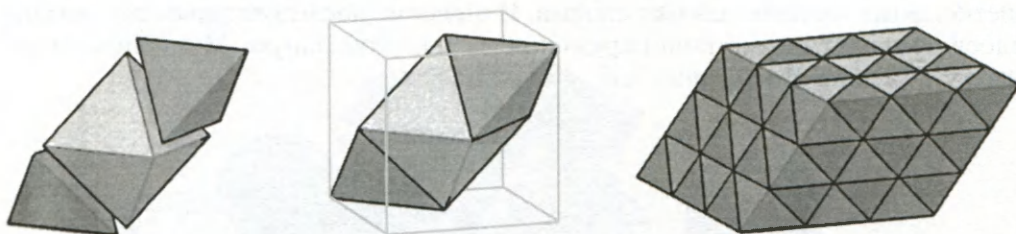


Рис. 3.4. Заполнение пространства  $Fm\bar{3}m$ :  $3^3 + 3^4$

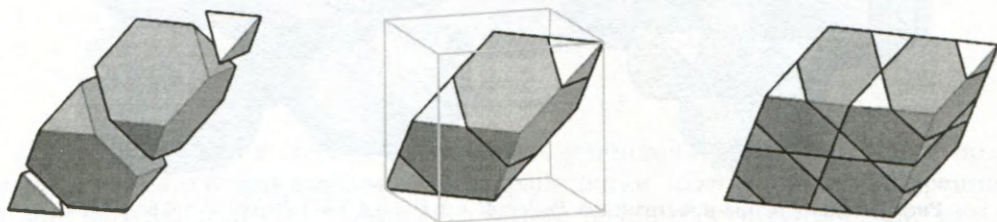


Рис. 3.5.  $Fd\bar{3}m$ :  $3^3 + 3 \cdot 6^2$

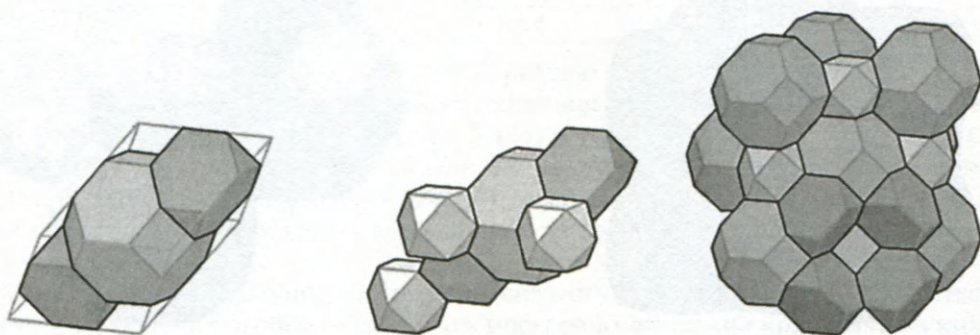


Рис. 3.6.  $Fm\bar{3}m$ :  $3 \cdot 6^2 + 4 \cdot 6^2 + 3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$

образом совокупность *усеченных октаэдров* может быть связана *кубами*, образуя структуру с пустотами, которые могут быть заполнены *усеченными кубооктаэдрами* (4.6.4.8). Мы получаем две упаковки многогранников, показанные на рис. 3.7. Четырехсвязная сетка ребер этой последней конфигурации соответствует решетке цеолита LTA.

Совокупность *усеченных кубов*, центрированных на примитивной кубической решетке, может быть соединена *восьмиугольными призмами*. Оставшиеся пустоты могут затем быть заполнены *ромбокубооктаэдрами* и *кубами* (рис. 3.8). *Усеченные кубооктаэдры*, соприкасаясь шестиугольными гранями, образуют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку. Пустоты могут быть заполнены *восьмиугольными призмами* (рис. 3.9).

На рис. 3.10 показана ГЦК-упаковка усеченных кубов, усеченных кубооктаэдров и усеченных тетраэдров. ГЦК-совокупность плотноупакованных *ромбокубооктаэдров* имеет пустоты в форме *кубов* и *тетраэдров* (рис. 3.11).

Упаковка тетраэдров и октаэдров, вершины которых составляют ГЦК-решетку, может осуществляться слоями. Изменение последовательности укладки слоев изменяет симметрию окружения на гексагональную. Мы получаем решетку  $P6_3/mmc$ :  $3^3 + 3^4$ , рис. 3.12.

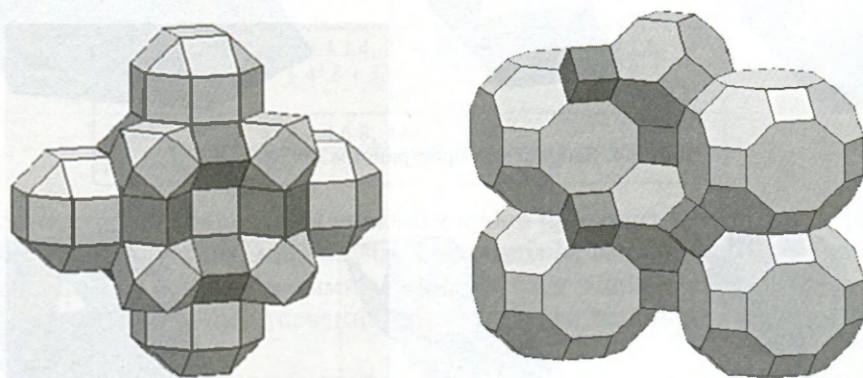


Рис. 3.7. Заполнение пространства  $Pm\bar{3}m$ :  $4^3 + 3.4^3 + 3.4.3.4$  и  $Pm\bar{3}m$ :  $4^3 + 4.6^2 + 4.6.8$

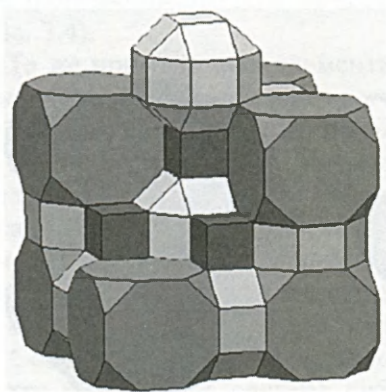


Рис. 3.8.  $Pm\bar{3}m$ :  $4^3 + 4^2.8 + 3.8^2 + 3.4^3$

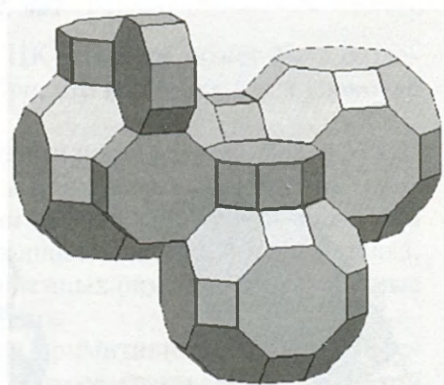
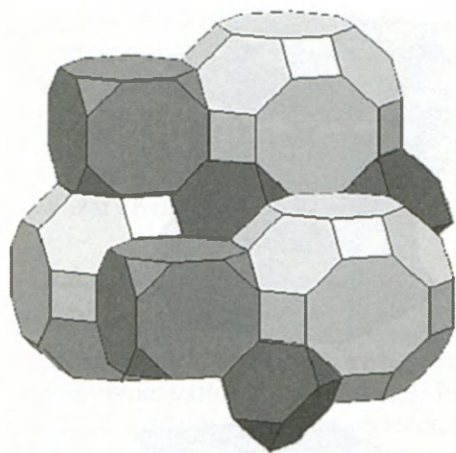
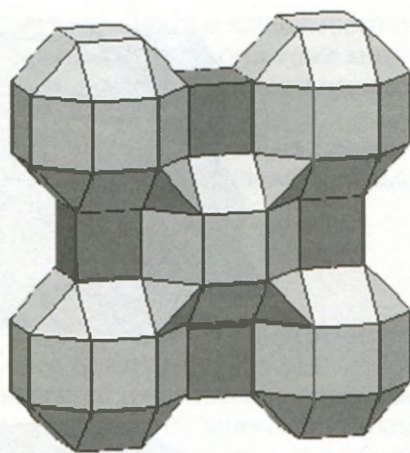
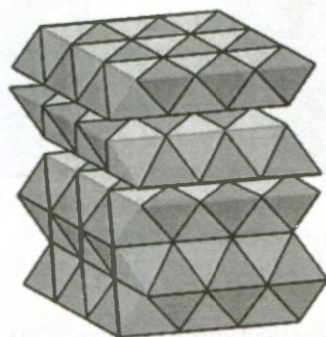


Рис. 3.9.  $Im\bar{3}m$ :  $4^2.8 + 4.6.8$



Рис. 3.10.  $Fm\bar{3}m$ :  $3 \cdot 6^2 + 3 \cdot 8^2 + 4 \cdot 6.8$ Рис. 3.11.  $Fm\bar{3}m$ :  $3^3 + 4^3 + 3 \cdot 4^3$ Рис. 3.12.  $P6_3/mmc$ :  $3^3 + 3^4$ 

Этим завершается список одноузловых разбиений 3D-пространства правильными и полуправильными многогранниками, составленный Андреини. В действительности существует еще четыре возможности (Grünbaum, 1994), которые перечислены ниже и изображены на рис. 3.13:

$P6_3/mmc$ :	$3^3 + 3^4 + 3 \cdot 4^2$	$R\bar{3}m$ :	$3^3 + 3^4 + 3 \cdot 4^2$
$I4_1/amd$ :	$3 \cdot 4^2$	$I4_1/amd$ :	$4^3 + 3 \cdot 4^2$

Слои из трехгранных призм могут чередоваться со слоями из октаэдров и тетраэдров, не нарушая *одноузлового* характера структуры. Так получаются разбиения  $P6_3/mmc$ :  $3^3 + 3^4 + 3 \cdot 4^2$  (рис. 3.13а) и  $R\bar{3}m$ :  $3^3 + 3^4 + 3 \cdot 4^2$  (рис. 3.13б). Упаковка из трехгранных призм  $P6/m$ :  $3 \cdot 4^2$  может быть изменена поворотом чередующихся слоев на  $90^\circ$ , что дает  $I4_1/amd$ :  $3 \cdot 4^2$  (рис. 3.13в). И, наконец, слои из *кубов* могут чередоваться со слоями из трехгранных призм в упаковке  $I4_1/amd$ :  $4^3 + 3 \cdot 4^2$ .

Многие из этих упаковок многогранников могут рассматриваться в качестве *модулей*, на основе которых может быть построено описание кристаллических структур. Например, можно поместить атомы в центр многогранника и те же

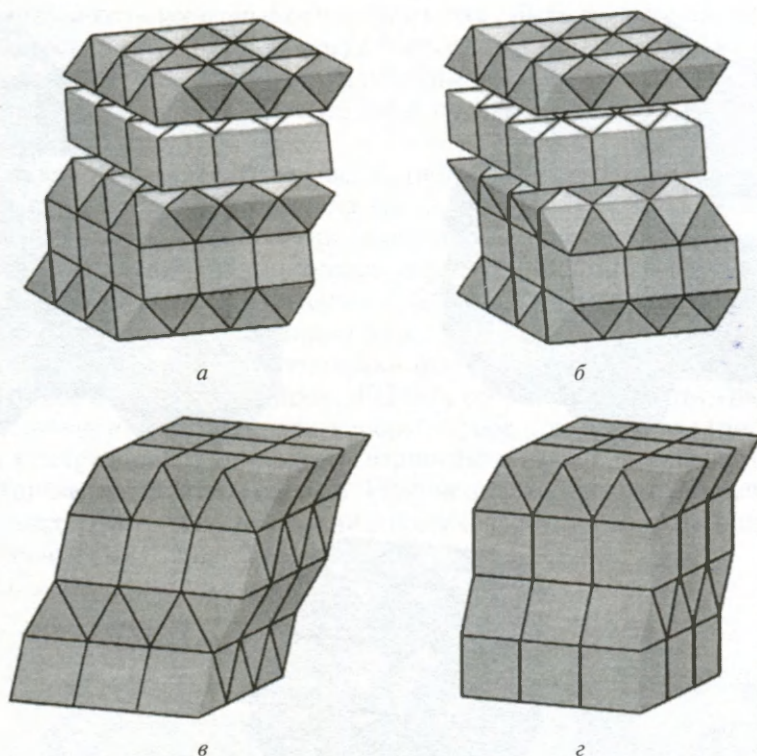


Рис. 3.13. (а)  $P6_3/mmc$ :  $3^3 + 3^4 + 3.4^2$ ; (б)  $R\bar{3}m$ :  $3^3 + 3^4 + 3.4^2$ ; (в)  $I4_1/amd$ :  $3.4^2$ ; (г)  $I4_1/amd$ :  $4^3 + 3.4^2$

или другие атомы — в вершины (такой многогранник является *координационным многогранником* для центрального атома).

Вот несколько примеров.

В минерале *перовските*  $\text{CaTiO}_3$  и в минералах типа перовскита  $\text{ABO}_3$  атомы кислорода занимают вершины многогранников в упаковке из кубооктаэдров и октаэдров (рис. 3.3б), а атомы двух типов — А и В — занимают соответственно центры кубооктаэдров и октаэдров.

Структура одной из форм кварца,  $\beta$ -*кристобалита*, может быть выведена из упаковки, представленной на рис. 3.5 ( $Fd\bar{3}m$ :  $3^3 + 3.6^2$ ), если рассматривать тетраэдр как тетраэдр  $\text{SiO}_4$ , так что атомы кремния расположены в центре тетраэдров, а все вершины многогранников заняты атомами кислорода. Фазы Фриауфа–Лавеса интерметаллидов могут быть описаны в рамках той же самой упаковки многогранников, причем вершины многогранников заняты одним типом атомов, а более крупные расположены в центре усеченных тетраэдров. Усеченный тетраэдр иногда называют также *многогранником Фриауфа*.

Упаковка, показанная на рис. 3.6, соответствует сложному построению, включающему атомы бора и металлов. В вершинах находятся атомы бора, усеченные октаэдры являются координационными сферами вокруг атомов металла, каждый из которых окружен 24 атомами бора. Обратите внимание, как атомы металла соединены друг с другом через кубооктаэдрические кластеры атомов



бора. Другие весьма разнообразные структуры могут возникать в зависимости от пропорционального содержания в них атомов бора и металла; они тоже могут быть легко описаны в рамках заполнений пространства различными типами многогранников (Sullinger & Kennard, 1966).

Классификация типов структур интерметаллидов, основанная на координационных многогранниках и методах их сочленения, представлена Крипьякевичем (Kripyakevich, 1963).

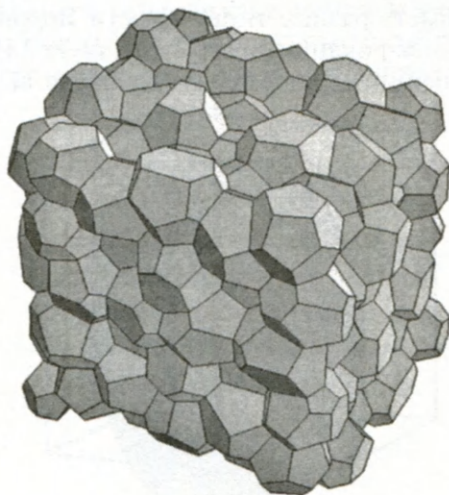
### 3.3. Области Вороного

*Область Вороного* точки  $p$  из некоторого множества точек — это внутренность многогранника, все точки которого являются более близкими к  $p$ , чем к любой другой точке множества (Voronoï, 1908). Если множество точек является набором позиций атомов в кристаллической структуре, то вершины многогранников Вороного соответствуют пустотам в структуре, которые иногда могут быть заняты атомами другого типа. Соответствующая 2D-концепция — это *область Дирихле* (Dirichlet, 1850).

Так как упаковки многогранников Андреини являются вершинно транзитивными, *дуальные* им конфигурации (вершины которых находятся в центре многогранных ячеек) оказываются *ячеисто транзитивными*. То есть они представляют собой заполнения пространства  $E_3$  *конгруэнтными* многогранниками. Например, дуальным к  $Fm\bar{3}m$ :  $3^3 + 3^4$  является заполнение пространства ромбическими додекаэдрами. Многогранные ячейки дуальных конфигураций соответствуют областям Вороного вокруг вершин.

На цветной вставке III изображено 3D-разбиение на области Вороного, соответствующее атомам в сложном интерметаллическом кристалле  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ , который будет описан в гл. 6.

Корнели и др. (1984) и Лоеб (1962; 1963; 1970; 1974; 1990) проанализировали эту идею и придумали на ее основе эффективные алгоритмы запоминания



Вставка III. Области Вороного вокруг 152 атомов в элементарной ячейке кристалла  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  (изображение в цвете см. в Приложении)

и генерирования структур минералов и сплавов. Блатов и Шевченко (Blatov & Shevchenko, 2003) разработали численные алгоритмы расчета размеров пустот и выявления системы каналов между пустотами. Отправной точкой алгоритма является первоначальное разбиение Вороного, связанное с позициями атомов, а затем используется разбиение Вороного для множества точек, включающего позиции атомов и вершины исходного разбиения Вороного. Таким образом, мы получаем две сетки многогранников, одна из которых составлена их многогранников, центрами которых являются атомы, вторая образована многогранниками, окружающими вершины. Эта вторая сетка из многогранников представляет собой структуру пустот и каналов. Интересен способ, которым несколько находящихся рядом вершин исходного разбиения объединяются, чтобы образовать одну общую пустоту.

### 3.4. Параллелоэдры Федорова

Федоров (Fedorov, 1891) показал, что только пять топологически различных типов выпуклых многогранников могут заполнить пространство  $E_3$ , так чтобы все ячейки были идентичными и одинаково направленными. Грани такой многогранной ячейки должны быть попарно равными и параллельными, т.е. ячейки Федорова являются *параллелоэдрами*, которые являются разновидностью *зоноэдров* (Coxeter, 1963). Параллелоэдрами Федорова являются области Вороного решеток Браве и их модификации, полученные путем аффинных деформаций (т.е. однородного растяжения или сжатия, а также сдвига) или путем удлинения или укорочения набора параллельных ребер. Наиболее симметричными являются параллелоэдры пяти типов: куб, гексагональная призма, усеченный октаэдр, ромбический додекаэдр и изображенный на рис. 3.14 многогранник с четырьмя шестиугольными и восемью ромбическими гранями.

Делоне классифицировал 3D-решетки по типам зоноэдра Федорова, который является областью Вороного точки решетки. Две решетки одного и того же типа Браве могут иметь разные типы области Вороного в зависимости от отношения  $c/a$ . По классификации Браве существует 14 трехмерных решеток, тогда как по классификации Делоне их 24 (Delone et al., 1934).

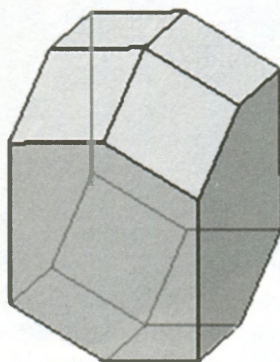


Рис. 3.14. Один из параллелоэдров Федорова



### 3.5. Решеточные комплексы

Решеточный комплекс — это множество частных положений, на котором пространственная группа действует транзитивно (т.е. действием группы любая точка множества может быть наложена на любую другую). Те решеточные комплексы, которые возникают наиболее часто как атомные позиции в кристаллических структурах, имеют специальные названия (Hellner, 1965; Fischer et al., 1973; Fischer, 1991; 1993; Fischer & Koch, 1995). Около 2000 кристаллических структур может быть образовано с использованием всего 10 решеточных комплексов (Loeb, 1970). Например, вершины разбиения пространства на кубы  $Pm\bar{3}m$ :  $4^3$  образуют примитивную кубическую решетку, которая является решеточным комплексом  $P$  в своей наивысшей симметричной форме. Комплекс  $I$  — это  $P + P'$ , где  $P'$  означает комплекс  $P$ , смещенный на  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Комплекс  $F$  — это множество вершин  $Fm\bar{3}m$ :  $3^3 + 3^4$  (рис. 3.4), а  $D$  — это  $F + F'$ , где  $F'$  есть комплекс  $F$ , перемещенный на  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Комплекс  $J$  — набор вершин  $Pm\bar{3}m$ :  $3^4 + 3.4.3.4$  (октаэдры и кубооктаэдры, рис. 3.3), а  $T$  — это множество вершин  $Fd\bar{3}m$ :  $3^3 + 3.6^2$  (тетраэдры и усеченные тетраэдры, рис. 3.5). Комплекс  $W$  включает 50% вершин пространственного заполнения усеченными октаэдрами  $Im\bar{3}m$ :  $4.6^2$  (рис. 3.2), упорядоченными как на рис. 3.15. Симметрия при таком 50-процентном заполнении понижается до  $Pm3n$ . Комплекс  $W + I$  точно определяет атомные положения в  $\beta$ -модификации вольфрама ( $\beta$ - $W$ ).

Допуская небольшие метрические отклонения многогранников от регулярности, можно получить больше вершинно транзитивных упаковок многогранников. (Существует неожиданно много разнообразных моноэдрических разбиений пространства  $E_3$ , в которых многогранники *топологически* эквивалентны телам Платона (Delgado-Friedrichs & Huson, 1999); если потребовать, чтобы они были телами Платона *метрически*, то, конечно, только куб может замостить пространство  $E_3$ ). Это довольно важное обобщение, поскольку атомы не являются твердыми шарами, а длины и углы связей изменчивы в некоторых пределах, так что природа способна порождать удивительные структуры. Видно, например, что позиции, указанные на рис. 3.15, лежат в вершинах искаженного *икосаэдра*

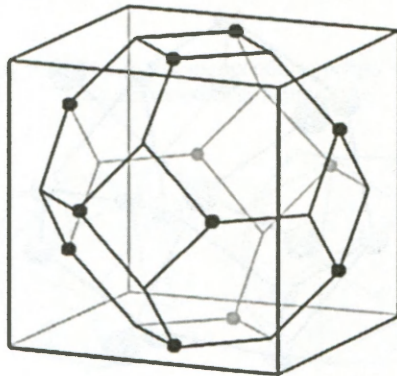
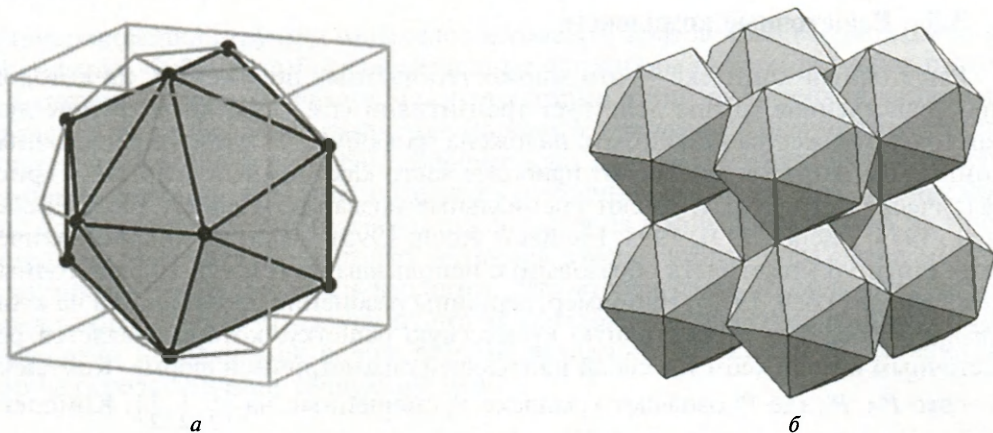
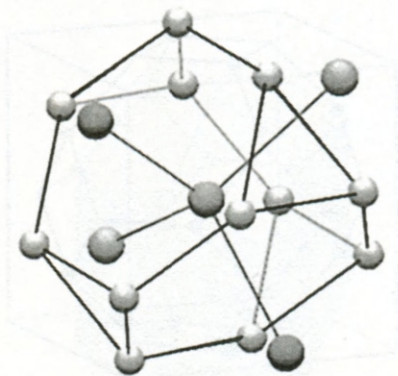


Рис. 3.15. Вершины усеченного октаэдра, который определяет комплекс  $W$ . Окружающий его куб — это элементарная ячейка решетки  $Pm3n$



**Рис. 3.16.** Структура  $\beta$ -W: (а) 12 из 24 вершин усеченного октаэдра определяют слегка искаженный икосаэдр и (б) пустоты в решетке икосаэдров представляют собой неправильные тетраэдры. Отметим, что икосаэдр в центре этой фигуры ориентирован иначе, чем окружающие восемь, так что структура в действительности не является ОЦК

(рис. 3.16), и мы получаем вершинно транзитивную упаковку икосаэдров и тетраэдров ( $3^5 + 3^3$ ). В структуре  $\beta$ -W атомы также находятся в ОЦК-позициях, т. е. в центрах икосаэдров. Эта модификация раньше называлась «бета-вольфрам», но на самом деле это  $W_3O$ . Другими примерами конфигураций типа  $\beta$ -W являются  $Cr_3Si$ ,  $Nb_3Sn$ ,  $V_3Ga$  и  $V_3Ge$ . Разбивая каждый икосаэдр на 20 тетраэдров, мы получаем пространственное заполнение тетраэдрами. Структура  $\beta$ -W бинодальная, с 12-координированными и 14-координированными атомами. Она является одной из наипростейших фаз Франка–Каспера (Frank & Kasper, 1958). Другим простым (и важным) примером является фаза Лавеса, в которой атомы находятся в вершинах и центрах усеченных тетраэдров пространственного заполнения  $Fd\bar{3}m$ :  $3^3 + 3 \cdot 6^2$ . Атомы в центрах усеченных тетраэдров 16-координированные (рис. 3.17), а в вершинах — 12-координированные.



**Рис. 3.17.** Структурная субъединица фазы Фриауфа–Лавеса. Центральный атом окружен 12 атомами в вершинах усеченного тетраэдра и четырьмя в центрах соседних усеченных тетраэдров



### 3.6. Политетраэдрические структуры

Правильные тетраэдры, конечно, могут не заполнить пространство  $E_3$ . Двугранный угол правильного тетраэдра равен  $70,53^\circ$ , таким образом, пять тетраэдров вокруг ребра оставят пять угловых зазоров в  $1,47^\circ$  между гранями, как это показано на рис. 3.18а; эти зазоры могут быть закрыты незначительным отклонением от идеальной регулярности. Точно так же получаются маленькие промежутки (около  $2,9^\circ$  между гранями, так что они почти касаются друг друга), когда 20 тетраэдров имеют общую вершину, как изображено на рис. 3.18б; небольшая деформация приводит к возникновению правильного икосаэдра. Несколько большее геометрическое искажение получается в том случае, когда шесть тетраэдров имеют общее ребро. Франк и Каспер показали, как структуры многих довольно сложных сплавов с координацией атомов 12, 14, 15 или 16 могут быть представлены с помощью разбиения на тетраэдры (рис. 3.19). Фазы Франка–Каспера — это *политетраэдрические структуры*. Атомы находятся в вершинах почти правильных тетраэдров, заполняющих пространство. Ребро, общее для шести, а не для пяти тетраэдров, является частью *линии дисклинации* (Kleman, 1989). Эти линии дисклинаций образуют сетку, которая характеризует особенность структуры. Атомы в центрах 14-, 15- и 16-гранных

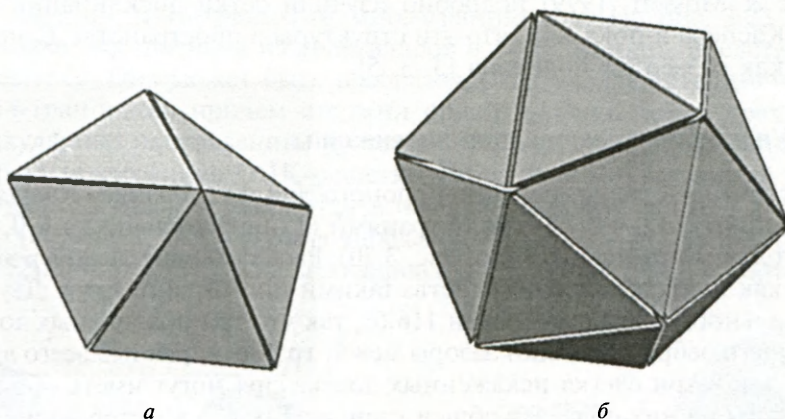


Рис. 3.18. (а) Пять правильных тетраэдров, имеющих общее ребро, и (б) 20 правильных тетраэдров, имеющих общую вершину

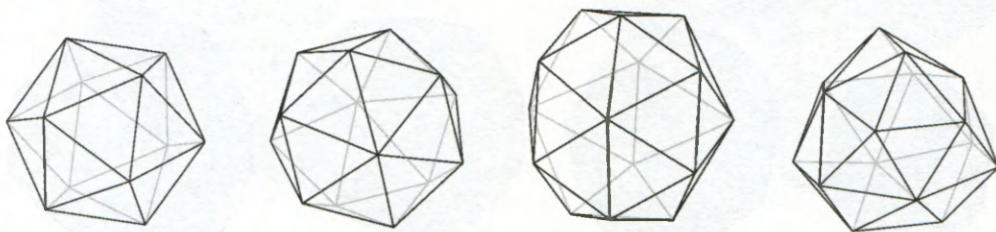


Рис. 3.19. Координационные оболочки, соответствующие координационным числам 12, 14, 15 и 16 в фазах Франка–Каспера

координационных многогранников являются узлами сетки дисклинации со связностью 2, 3 и 4 соответственно. Области Вороного, окружающие 12-, 14-, 15- и 16-координированные атомы в фазах Франка–Каспера, являются 12-, 14-, 15- и 16-гранниками с 12 пятиугольными гранями и 0, 2, 3 или 4 шестиугольными гранями соответственно (рис. 3.20). Линии сетки дисклинаций проходят по шестиугольникам.

Политетраэдрическое упорядочение имеет большое значение не только для кристаллических фаз Франка–Каспера. Упаковка тетраэдров играет роль в теории жидкостей и стекол — см. всесторонний обзор Нельсона и Спаепена (1989) — и в структуре небольших кластеров атомов и молекул.

### 3.7. Многогранник {3, 3, 5}

Идеально правильные тетраэдры могут быть упакованы без зазоров в сферическом пространстве  $S_3$ , т.е. на гиперсфере, вложенной в евклидово пространство  $E_4$ . Вершинами такой упаковки являются вершины правильного политопа {3, 3, 5}. Этот политоп имеет 120 вершин, 720 ребер, 1200 граней в виде равностороннего треугольника и 600 правильных тетрагональных ячеек (Coxeter, 1963). Каждое ребро окружено пятью тетраэдрами, а каждая вершина — 20 тетраэдрами, что дает правильный икосаэдр. Садок и Моссерри (Sadoc & Mosseri, 1999) подробно изучили сетки дисклинации структур Франка–Каспера и показали, что эти структуры в пространстве  $E_3$  могут быть описаны как развертки политопа {3, 3, 5}.

### 3.8. Упаковки, включающие додекаэдры

Как отмечалось выше, области Вороного для фаз Франка–Каспера — это многогранники с 12, 14, 15 или 16 гранями (12 пятиугольников и 0, 2, 3 или 4 шестиугольника соответственно, рис. 3.20). Расположение атомов в этих фазах выглядит как заполнение пространства такими многогранниками. Двугранный угол правильного додекаэдра равен  $116,6^\circ$ , так что три правильных додекаэдра вокруг общего ребра оставляют зазоры между гранями, равные всего лишь  $3,4^\circ$ . Следовательно, три слегка искаженных додекаэдра могут иметь общее ребро, а каждая пара из них обладает общей гранью. Так что кластер из четырех пятиугольных додекаэдров, имеющих общие грани, может иметь тетрагональную конфигурацию (рис. 3.21). Эти кластеры могут быть упакованы так, чтобы об-

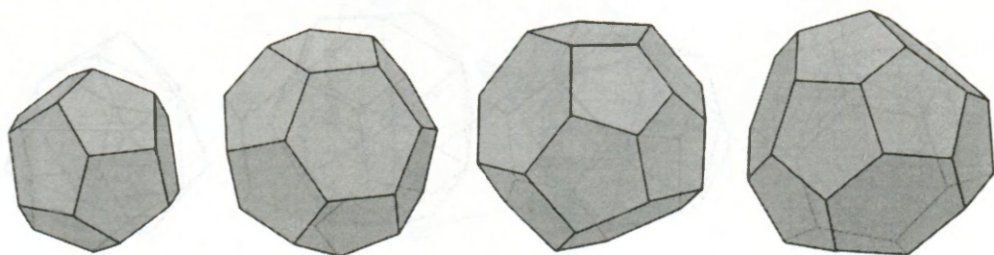


Рис. 3.20. Области Вороного для фаз Франка–Каспера



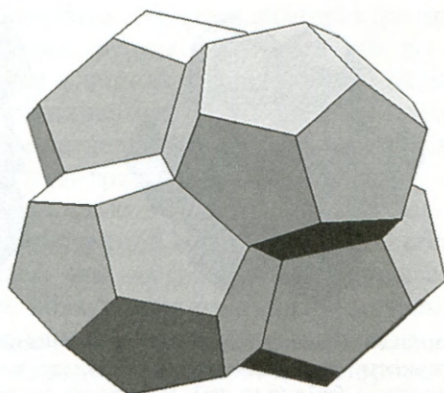


Рис. 3.21. Кластер из четырех почти правильных додекаэдров, объединенных через общие грани

разовалась алмазоподобная сетка; пустоты образуют еще одну алмазоподобную сетку, состоящую из 16-гранников (рис. 3.22). Такая упаковка из додекаэдров и 16-гранников соответствует разбиению пространства фаз Лавеса областями Вороного. Пирс (Pearce, 1978) и Вильямс (Williams, 1979) детально описали и проиллюстрировали другие способы, которыми можно заполнить пространство 12-, 14-, 15- и 16-гранными многогранниками. На рис. 3.23 показана конфигурация, построенная из додекаэдров и 14-гранников, представляющая особый интерес. Она может быть изображена как укладка стержней, состоящих из 14-гранников, причем стержни ориентированы вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Пустоты в этой структуре представляют собой додекаэдры с центрами на ОЦК-решетке. Ребра этой многогранной упаковки образуют сетку в гидрате хлора, представляющем собой пример *клатратной* структуры (см. гл. 8), которая была определена Полингом и Маршем (Pauling & Marsh, 1952). Эта упаковка из додекаэдров и 14-гранников также соответствует

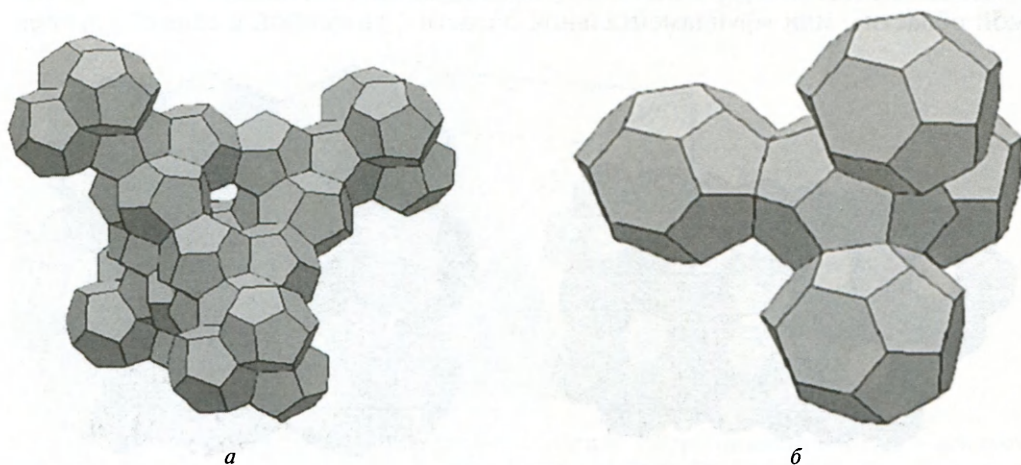
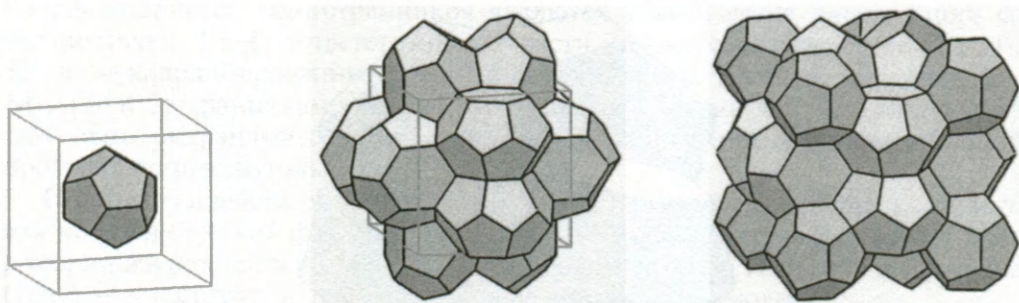


Рис. 3.22. (а) Протяженный участок *D*-сетки, построенной из додекаэдров, и (б) дополнительная *D*-сетка из 16-гранников



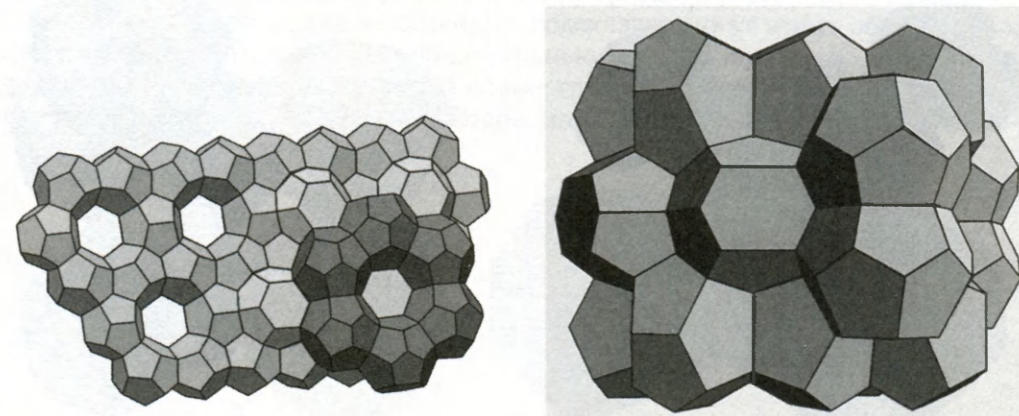
**Рис. 3.23.** Двенадцать 14-гранников, упакованных вокруг пентагонального додекаэдра. Структуру можно расширить до бесконечности, так чтобы центры додекаэдров образовывали оцк решетку. Пространственная группа структуры  $Pm\bar{3}n$  (а не  $Im\bar{3}$ , потому что додекаэдры в вершинах элементарных кубов ориентированы не так, как в центрах). Эта ячеистая структура соответствует областям Вороного кристалла  $\beta$ -*W*

областям Вороного для  $\beta$ -*W*. Вэйр и Фелан обнаружили, что при минимизации площади поверхности этой ячеистой структуры, с условием что все ячейки будут иметь равный объем, площадь поверхности на единицу объема оказывается почти на 3 % меньше, чем для структуры Кельвина, изображенной на рис. 3.2 (Weaire & Phelan, 1996; Rivier, 1996). (Часто этот факт представляется как «опровержение гипотезы Кельвина», что неверно. Гипотеза Кельвина касается конгруэнтных ячеек.)

Вставка IV показывает области Вороного для гексагональной фазы Франка–Каспера  $Zr_4Al_3$  (Wilson et al., 1960) как пример заполнения пространства 12-, 14- и 15-гранниками.

### 3.9. Асимметричные единицы

*Международные таблицы по кристаллографии* (Hahn, 1995) перечисляют для каждой из 230 пространственных групп вершины «асимметричной независимой области», или «фундаментальной области», связанной с данной группой.



**Вставка IV.** Две проекции разбиения пространства на области Вороного для кристалла  $Zr_4Al_3$  (изображение в цвете см. в Приложении)



Это многогранник, который образует замощение пространства  $E_3$  при его размножении операциями группы и который сам по себе не имеет никакой симметрии, относящейся к данной группе. Все возможные формы этих областей для кубических пространственных групп были выведены Кох и Фишером. Их метод основывался на определенном разбиении области Вороного множества точек, образованного этой группой (Koch & Fischer, 1974). Любая структура с трехмерной периодичностью в пространстве  $E_3$  полностью характеризуется описанием ее части, заключенной в асимметричной области, которая является, таким образом, модулем для построения структуры с трехмерной периодичностью. Две смежные области связаны друг с другом групповой операцией. Этот набор преобразований, связанный с независимой областью, порождает всю пространственную группу (Lord, 1997); повторное применение преобразований порождает любую структуру с трехмерной периодичностью из ее части, находящейся внутри независимой области. Для демонстрации этой общей идеи достаточно простого примера, представленного на рис. 3.24: асимметричная область пространственной группы  $Im\bar{3}m$  является тетраэдрической ячейкой, связанной с ближайшими единицами поворотом вокруг оси второго порядка или отражением. Подобных асимметричных областей в элементарной ячейке  $Im\bar{3}m$  насчитывается 96. Все грани тетраэдра, образованного двумя такими единицами, связанными поворотом вокруг оси второго порядка, являются зеркальными плоскостями. Это асимметричная единица группы  $Pm\bar{3}m$  — «группы, образованной путем отражений», которую еще называют *группой Коксетера*.

Недавний существенный прогресс в исследовании асимметричных областей связан с их рассмотрением в качестве топологических пространств. Идея состоит в идентификации тех пар граней области, которые накладываются одна на другую преобразованиями, входящими в пространственную группу. Получающийся таким образом топологический объект называется *орбифолдом* (orbifold). Каждой пространственной группе соответствует *единственным* орбифолд (тогда как для большинства пространственных групп характерна произвольность в выборе асимметричной области) (Delgado-Friedrichs & Huson, 1997; Johnson et al., 2002).

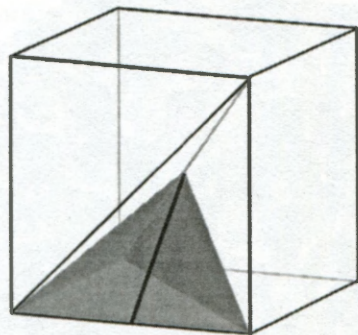


Рис. 3.24. Пример «асимметричной независимой области». Заштрихованный тетраэдр — асимметричная область пространственной группы  $Im\bar{3}m$ . Толстая линия на фронтальной грани — поворотная ось второго порядка, а три другие грани являются плоскостями отражения. Куб представляет собой восьмую часть элементарной ячейки

### 3.10. Модулярная структура

В разд. 3.2 мы обращали внимание читателей на возможность модулярного представления кристаллических материалов, которое предполагает, что атомы расположены в вершинах и центрах ячеек некоторого замощения  $E_3$ . Такие многоугольные ячейки являются *модулями*, которые дают наглядное представление о структуре. Заполнение пространства асимметричными областями пространственной группы дает еще один пример модулярного подхода к описанию структуры. Все ячейки идентичны и содержат одинаковые части любой трехмерно периодической структуры с данной группой симметрии.

Описание структуры с трехмерной периодичностью в рамках 3D-мозаик имеет богатые возможности. Мы проиллюстрируем этот метод, рассматривая два исключительно важных примера: описание трехмерно периодической поверхности и описание плетеных 3D-решеток.

Рассмотрим участок поверхности внутри кубического модуля, показанного на рис. 3.25. Можно получить *непрерывную* поверхность, создавая из этих кубических модулей мозаику  $Im\bar{3}m: 4^3$ , при условии что участки поверхности согласуются на границе между двумя кубиками. Так как участок поверхности внутри модуля может иметь четыре различные ориентации, число топологически различных поверхностей может быть бесконечным. Одна из возможностей представлена на рис. 3.26. Видно, что каждая грань кубика режет поверхность

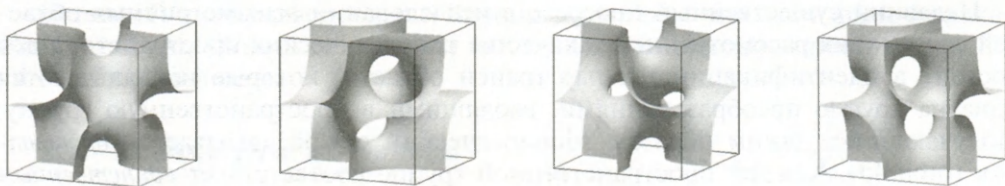


Рис. 3.25. Четыре ориентации участка поверхности в кубическом модуле

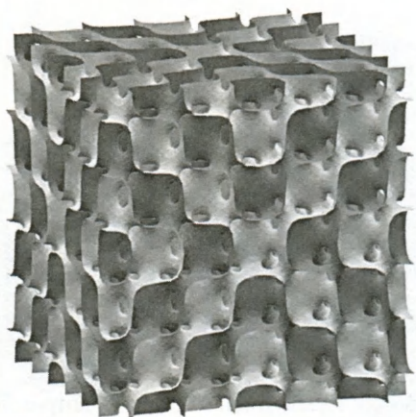


Рис. 3.26. Элементарная ячейка трижды периодической поверхности, содержащей шестьдесят четыре модуля



на пару арок, напоминающих предложенное Сирилом Смитом декорирование мозаики Трюше (рис. 2.86). Мы, следовательно, имеем 3D-аналог этих мозаик Трюше. Отметим, что относительная ориентация соседних ячеек ограничена тем требованием, что края кусочков поверхности должны согласовываться на границах ячеек, в то время как для 2D-мозаик подобных ограничений нет.

В гл. 9 мы обсудим различные виды трижды периодических *минимальных* поверхностей. Модуль, показанный на рис. 3.25, имеет форму одной восьмой элементарной ячейки минимальной поверхности, известной как «крыло летучей мыши Шёна», “Schoen’s batwing”» (Lord & Maskay, 2003; см. также сайт Кена Бракка (Ken Brakke)). Все соседние кубики взаимосвязаны отражением относительно их общей грани. Для минимальной поверхности, названной Бракком «псевдокрыло летучей мыши», похожий модуль является элементарной ячейкой, т.е. все модули имеют одинаковую ориентацию. «Крыло летучей мыши» имеет симметрию  $Im\bar{3}m$ , а «псевдокрыло летучей мыши» — тригональную симметрию  $R\bar{3}m$ . Примечательно, что у двух этих разных минимальных поверхностей составляющие их модули отличаются по форме весьма незначительно. Это означает возможность существования бесконечного числа минимальных поверхностей, основанных на принципе 3D-мозаик Трюше.

В качестве следующего примера применения модулярного подхода к описанию 3D-структур мы кратко рассмотрим некоторые возможности для плетеных 3D-решеток. Простейшее 2D-плетение имеет два перпендикулярных направления нитей (основа и уток) и простую под-над-под-над-... структуру. Его 3D-обобщения с недавних пор стали играть все возрастающую роль в производстве композитов, в которых волокна, помещенные в матрицу, образуют упрочняющую материал сетку. Дерк ван Шуйленбурх исследовал возможности создания плетеных 3D-решеток с тремя перпендикулярными направлениями нитей, у которых каждый 2D-слой является простым под-над-под-над-... плетением («коврик»). Он является держателем патента на эти 3D-методы плетения. Мы представляем здесь модулярный подход к описанию этих возможностей. Кубический модуль, содержащий части трех волокон (рис. 3.27), может рассматриваться как ячейка, из которой образуются различные 3D-плетения. Смежные ячейки могут быть связаны поворотом вокруг оси, лежащей в грани куба, винтовыми трансформациями, отражением, скользящим отражением и т.д. Однако требование, чтобы конечная решетка во всех трех направлениях состояла из наложения простых 2D-ковриков, влечет за собой жесткие ограничения. Ван Шуйленбурх обнаружил, что в таком случае имеется только пять возможностей. Оказалось, что соседние кубы могут быть связаны только инверсией через общую грань или винтовой осью второго порядка (соответственно,  $O$  и  $I$  в обозначении ван Шуйленбурха). Используя трехбуквенный символ, перечисляющий виды преобразований, которые будут применены вдоль трех перпендикулярных направлений, мы получаем четыре плетеные решетки:

$$OOO, OOI, OII, III$$

Симметрия этих решеток соответственно следующая:

$$R\bar{3}c, Pnc2, Iba2, I23$$

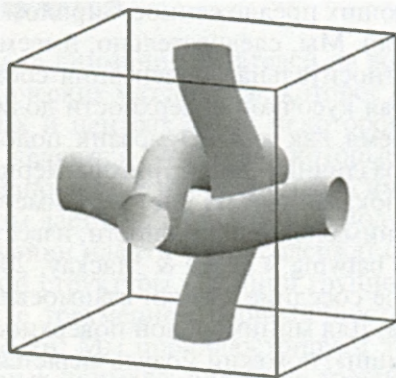


Рис. 3.27. Модуль для порождения плетеных 3D-сеток

(решетка III может быть либо правосторонней, *III<sub>R</sub>*, либо левосторонней, *III<sub>L</sub>*, в соответствии с тем, выглядит базовый модуль как на рис. 3.27 или является его зеркальным отображением). Эти два примера иллюстрируют рис. 3.28 и 3.29 соответственно.

Модуль в виде ромбического додекаэдра, показанный на рис. 3.30, дает плетеную 3D-решетку с симметрией  $F4_132$ , которая имеет *шесть* направлений нитей, соответствующие ребрам правильного тетраэдра. Только половина ромбических додекаэдров в ГЦК-упаковке этих многогранников содержит нити, остальные додекаэдры в заполненном пространстве пусты. Результирующая решетка (рис. 3.31) состоит из *четырёх* стопок 2D-ковриков, параллельных четырем граням тетраэдров; каждый коврик имеет простое плетение кагоме.

Мы снова встретимся с принципом модулярности в последующих главах. В частных случаях объектами внутри модуля могут быть наборы точек (0D), например обозначающие атомные позиции. Ими могут быть одномерные волокна, как в 3D-обобщении плетения, вязания (плюс очень частный случай упаковки стержней), двумерные поверхности или 3D-объекты, как, например,

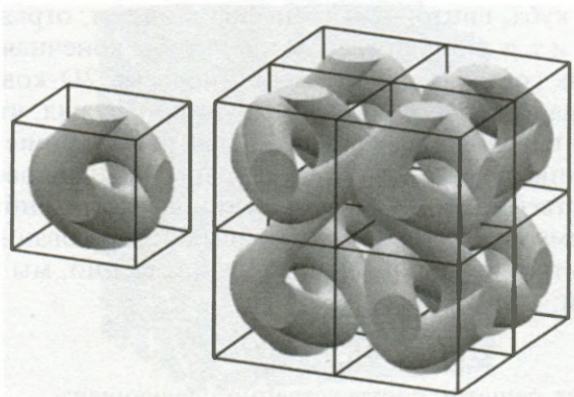


Рис. 3.28. Модуль (одна восьмая элементарной ячейки) и элементарная ячейка плетения *ООО* с синусоидальными волокнами



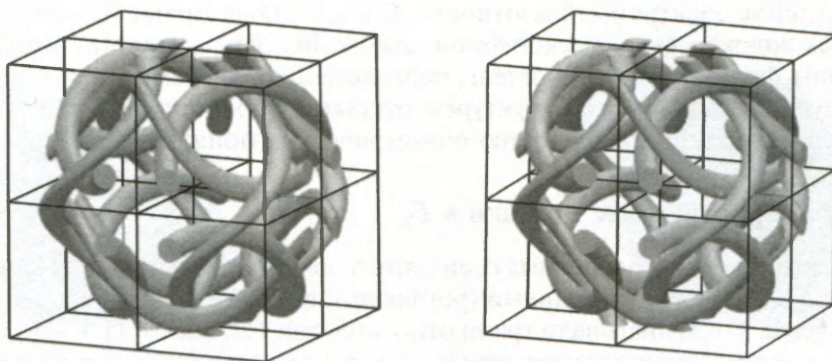


Рис. 3.29. Пара стереоизображений элементарной ячейки плетения  $IIIR$ , построенного из винтообразных волокон

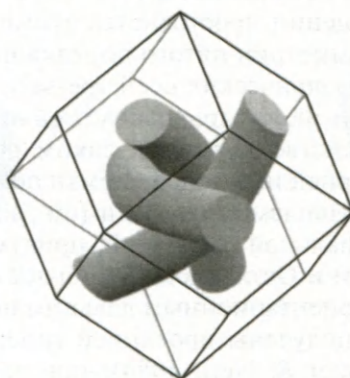


Рис. 3.30. Модуль для порождения 3D-плетения кагоме

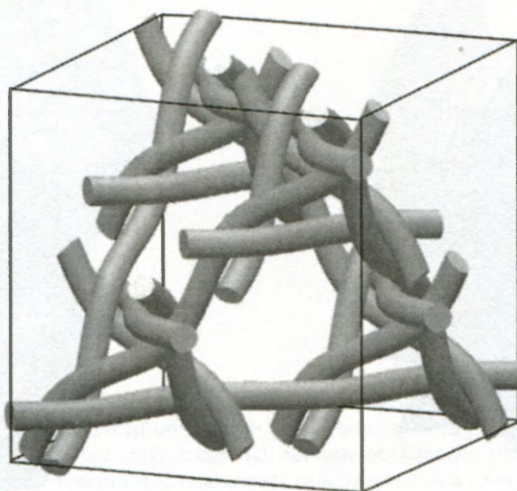


Рис. 3.31. Элементарная ячейка 3D-плетения кагоме

распределение электронной плотности. Случай 1D наименее изучен. В наших примерах волокна были бесконечной длины. Волокна в решетке могут также принимать форму замкнутых петель, переплетенных разными способами. Ясно, что модулярный подход к структурам открывает обширную, в значительной степени неизученную территорию геометрических понятий.

### 3.11. Аперриодические мозаики в $E_3$

Икосаэдр имеет 6 поворотных осей пятого порядка. Можно построить шестигранник с ромбическими гранями (ромбоэдр), выбрав его ребра вдоль осей пятого порядка. Тогда диагонали грани относятся как  $1:\tau$ , где  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  — это «золотое число». Возможны два варианта: вытянутый ромбоэдр с тремя острыми углами граней вокруг вершины и сплюснутый ромбоэдр с тремя тупыми углами граней вокруг вершины. Тот факт, что эти две ячейки являются 3D-аналогами ромбов Пенроуза, впервые осознал Роберт Амман в 1976 (Maskay, 1981; Gardner, 1995). В любом замощении пространства этими ячейками их ребра ориентированы вдоль осей симметрии пятого порядка икосаэдра; их оси третьего порядка лежат вдоль икосаэдрических осей третьего порядка, а диагонали их граней располагаются вдоль икосаэдрических осей второго порядка. Получающиеся мозаики в пространстве  $E_3$  имеют, таким образом, ориентационный дальний порядок с симметрией икосаэдра. Амман показал, что аперриодичность может быть обеспечена правилами стыковки (см., например, книгу Гарднера (Gardner, 1995)) или специальной разметкой, придуманной Д. Левином и использованной Стейнхартом и Остландом (Steinhardt & Ostlund, 1987) и Катцем (Katz, 1986)). Мозаики с ориентационным дальним порядком, построенные из этих единиц, могут быть получены проекцией гиперкубической 6D-решетки на 3D-пространство (Kramer & Neri, 1984); при таком подходе шесть осей симметрии пятого порядка икосаэдра, соответствующие шести направлениям ребер ячеек 3D-мозаики, являются проекциями ребер 6D-гиперкуба на  $E_3$ .

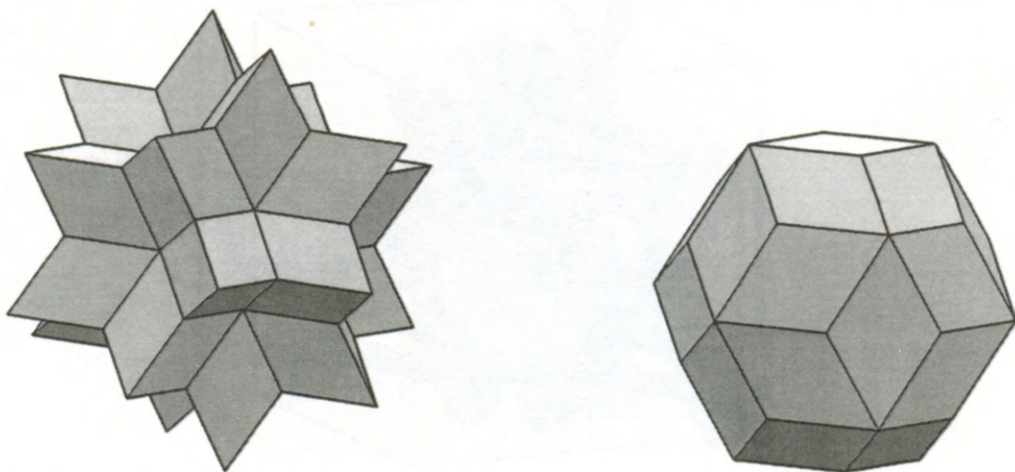
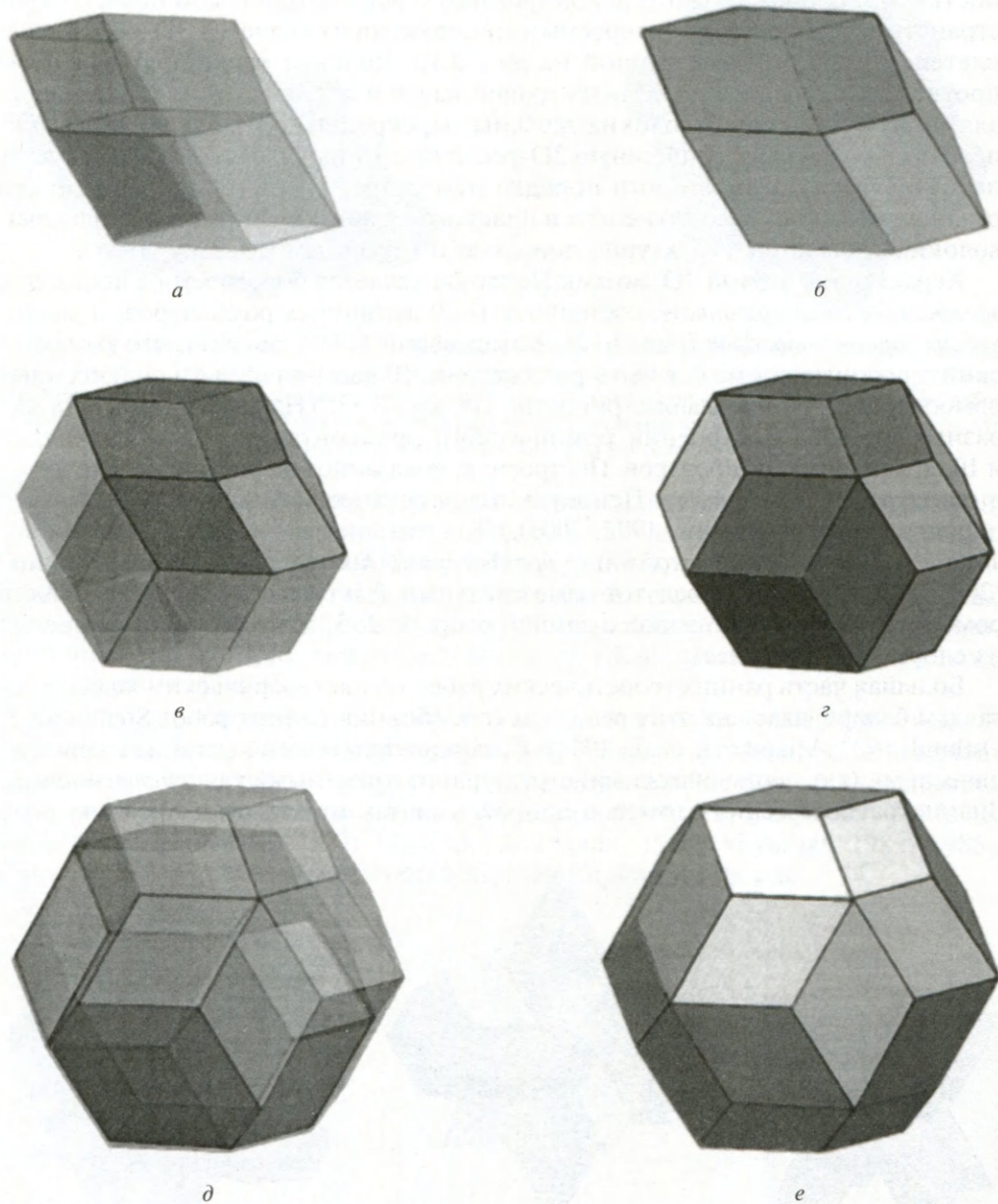


Рис. 3.32. Звездчатый многогранник и ромбический триаконтаэдр



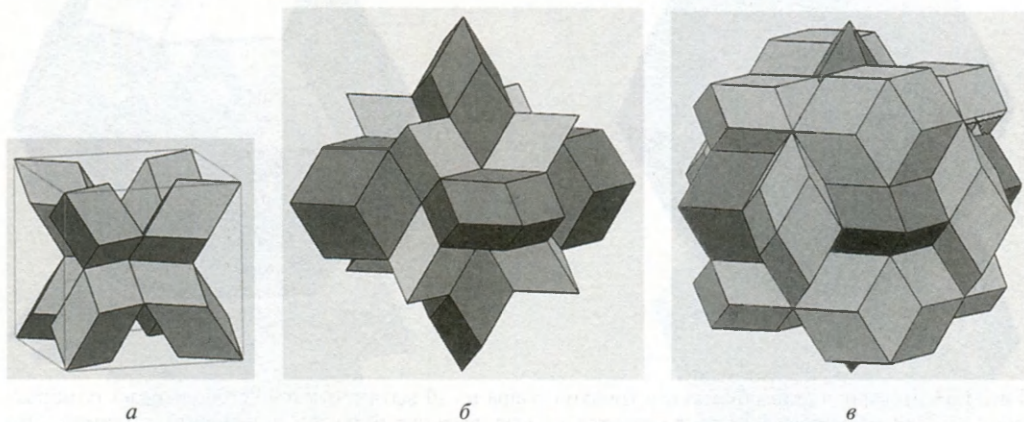


**Рис. 3.33.** Построение ромбического триаконтаэдра из 10 вытянутых и 10 сплюснутых ромбоэдров (а, б). Ромбический додекаэдр строится из двух вытянутых и двух сплюснутых единиц. Это «ромбический додекаэдр второго типа», открытый Билински (Bilinski, 1960). Три вытянутых и три сплюснутых ромбоэдра, добавленные к нему, дают ромбический икосаэдр (в, г). Ромбический икосаэдр покрывается пятью вытянутыми и пятью сплюснутыми ромбоэдрами, что дает ромбический триаконтаэдр (д, е)

Апериодические решетки в 3D могут быть получены различным декорированием этих двух ячеек, подобно тому как решетки с трехмерной периодичностью могут быть созданы декорированием асимметрической области пространственной группы. Интересным предложением является 3D-обобщение плетеной решетки, показанной на рис. 2.10. Волокна соединяют три пары противоположных параллельных граней каждой ячейки. Применяя правило для способа, которым волокна должны перекрещиваться внутри ячеек без пересечения, получаем плетеную 3D-решетку с 15 наборами волокон, идущих параллельно 15 осям второго порядка икосаэдра. Такое плетение, если его реализовать в стекловолокне или в пластмассе, армированной углеродистым волокном, было бы структурно довольно изотропным (Maskay, 1988).

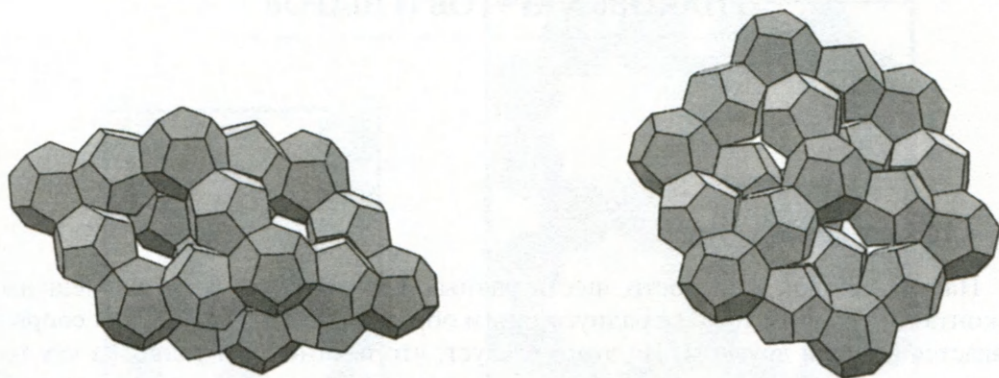
Характерной чертой 3D-мозаик Пенроуза является повсеместное появление *звездчатых многогранников*, состоящих из 20 вытянутых ромбоэдров, и *ромбических триаконтаэдров* (рис. 3.32). Ковалевский (1938) показал, что ромбический триаконтаэдр может быть разложен на 10 вытянутых и 10 сплюснутых ромбоэдров. Это продемонстрировано на рис. 3.33. (На самом деле есть два разных способа построения ромбического триаконтаэдра из 10 вытянутых и 10 сплюснутых ромбоэдров. Построение, показанное на рисунке, проявляется в стандартной 3D-мозаике Пенроуза, а другое имеет ось симметрии третьего порядка (Longuet-Higgins, 1992; 2003).) Так что эти два ромбоэдра можно называть «*ячейками Ковалевского*» или «*ромбоэдрами Ковалевского*». Лонге-Хиггинс (2003) продемонстрировал тот замечательный факт, что последовательность ромбических триаконтаэдров с длиной ребра 1, 2, 3, ... может быть построена из слоев этих двух ячеек.

Большая часть ранних теоретических работ по икосаэдрическим квазикристаллам базировалась на этих решетках (см. сборник ранних работ Steinhardt & Ostlund, 1987; Mikalkovic et al., 1996). Квазикристаллы тесно связаны с кристаллическими (т.е. периодическими) структурами, известными как *аппроксиманты*. Знание расположения атомов в аппроксимантах играет существенную роль



**Вставка V.** Периодическая упаковка вытянутых ромбоэдров Ковалевского и ромбических додекаэдров; (а) кубическая элементарная ячейка содержит восемь вытянутых ромбоэдров; (б) ромбические додекаэдры центрированы по средним точкам граней элементарной ячейки и (в) фигура вокруг средней точки ребра элементарной ячейки (изображение в цвете см. в Приложении)





**Рис. 3.34.** Вытянутые и сплюснутые ромбоэдры, построенные из *правильных додекаэдров* (Miyazaki & Yamagiwa, 1977). Таким образом может быть построен квазипериодический каркас из додекаэдров, соединенных гранями, с центрами додекаэдров, лежащими в вершинах и средних точках ребер ромбоэдров Ковалевского. Хотя это и не было отмечено самими авторами, можно показать, что маленькие угловые пустоты могут быть закрыты небольшими деформациями

в попытках определить структуру родственного квазикристалла. Интересный, ставший уже классическим пример — модель кристаллической фазы  $\alpha$ -(AlMnSi), описанная Элсером и Хенли (Elser & Henley, 1985), которая привела к пониманию структуры родственной икосаэдрической квазикристаллической фазы. В этой работе  $\alpha$ -(AlMnSi) описана с позиций регулярной упаковки двух многогранных подъединиц: вытянутого ромбоэдра Ковалевского и ромбического додекаэдра (вставка V).

Задолго до возобновления активного интереса к ромбоэдрам Ковалевского, вызванного обнаружением квазикристаллов, Миязаки изучил некоторые очень интересные структуры, базирующиеся на двух ромбоэдрических единицах (которые были названы им «золотыми изозоноэдрами») (Miyazaki, 1977a, b; Miyazaki & Yamagiwa, 1977; Miyazaki & Takada, 1980; Miyazaki, 1983; 1986). Поразительный образец мастерства Миязаки приведен на рис. 3.34.

### 4.1. Упаковка кругов

На евклидовой плоскости шесть равных кругов могут быть размещены в контакте с кругом того же радиуса таким образом, что каждый из них соприкасается с двумя другими. Из этого следует, что плотнейшая упаковка кругов на плоскости — это построение кругов с центрами в точках гексагональной решетки. Предположение Кеплера, что гексагональные формы снежинок могли произойти из-за упаковки подъединиц, по-видимому, является самым ранним пониманием геометрических принципов, лежащих в основе формы кристаллов.

*Упаковка* одинаковых кругов может быть определена как конфигурация непересекающихся кругов, в которой каждый касается по крайней мере трех других. Каждая такая упаковка может ассоциироваться с мозаикой, вершинами которой являются центры кругов, а ребра соединяют центры всех пар соприкасающихся кругов. И наоборот, каждая мозаичная решетка, у которой все ребра являются отрезками равной длины, а все углы вершин ячеек не менее  $60^\circ$ , определяет некоторую упаковку кругов. Например, каждой из 11 одноузловых мозаик Кеплера (рис. 2.1) соответствует упаковка кругов.

Если центры всех кругов, примыкающих к данному кругу, не лежат по одну сторону от диаметра данного круга, то данный круг нельзя сдвинуть с его позиции, не затрагивая другие круги, т.е. он *зашемлен* (Torquato & Stillinger, 2001). Если каждый круг в упаковке зашемлен, структура в целом *локально зашемлена*. Возникают интересные случаи, в которых упаковка локально зашемлена, но может происходить расщепление благодаря кооперативному движению группы кругов или всей конфигурации. Торкватто и Стиллингер предложили интересный анализ этой ситуации. Они рассматривали, в частности, куски упаковок типа Кеплера, вложенные в жесткий ограничивающий прямоугольник (условие, что каждый круг должен касаться по крайней мере трех других, заменено требованием наличием у каждого как минимум трех контактов — с другими кругами или с границей). Основную идею концепции демонстрирует рис. 4.1. Видно, что упаковка (рис. 4.1а) может быть расщеплена поворотом центральной группы из шести кругов и что подобным же образом упаковка (рис. 4.1б) может быть освобождена поворотом центральной группы из четырех кругов.

Примеры трансформации *неограниченных* локально зашемленных упаковок в упаковки высокой плотности за счет кооперативного движения представлены на рис. 4.2, 4.3. Подробный обзор двумерных (2D) сеток в кристаллохимии, данный О'Кифом и Хайдом (O'Keef & Hyde, 1980), содержит различные примеры подобных переходов, связывающих сетки, никаким иным способом, по-видимому, не связанные. Ясно, что похожее рассмотрение может быть применено



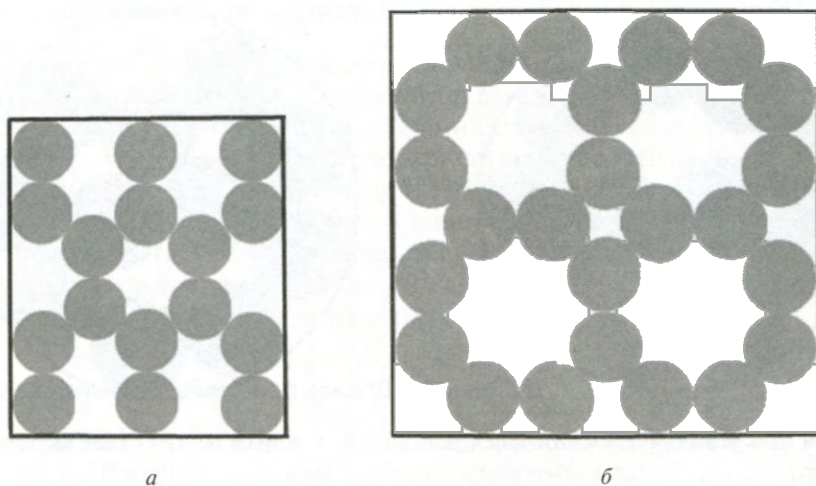


Рис. 4.1. Два простых примера упаковок кругов, которые зашемлены локально, но не коллективно

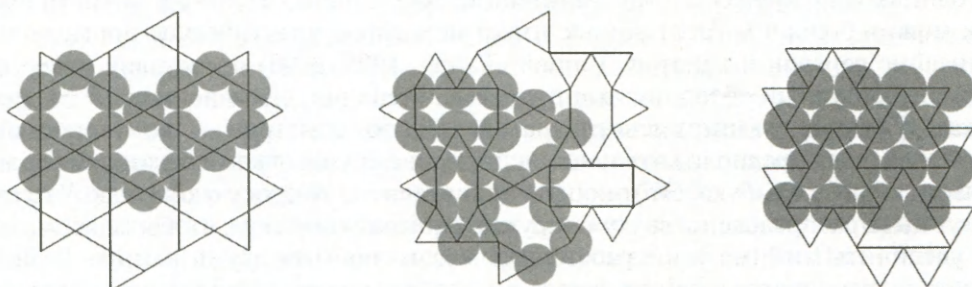


Рис. 4.2. Упаковка кругов на плоскости в виде сетки кагоме и две искаженные разновидности, в которые она может схлопнуться путем непрерывной трансформации

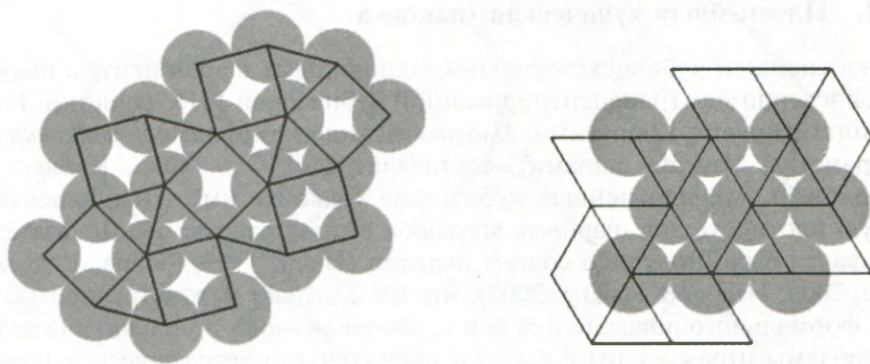


Рис. 4.3. Упаковка кругов на основе сетки Кеплера  $3^2.4.3.4$  может непрерывно трансформироваться в плотнейшую упаковку  $3^6$

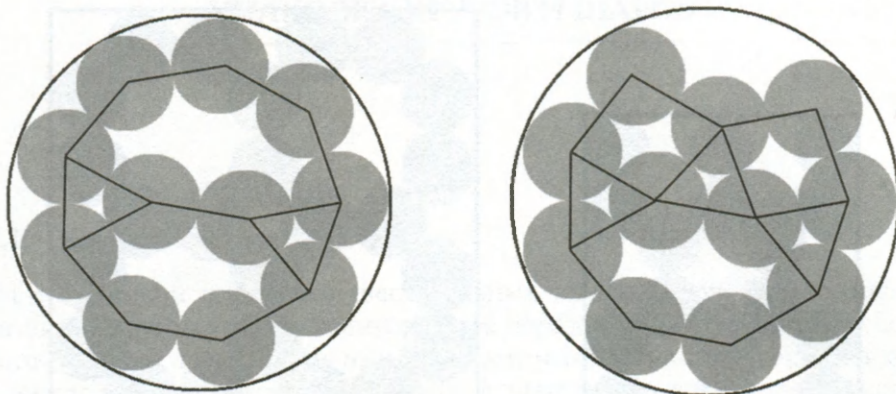


Рис. 4.4. Два решения для плотнейшей упаковки из 11 кругов внутри одной окружности

к исследованию стабильности шаровых упаковок в трехмерном пространстве или в пространстве большей размерности.

Интересная математическая проблема возникает при укладке одинаковых кругов внутри окружности: как должны быть упакованы  $N$  неперекрывающихся одинаковых кругов внутри единичной окружности, чтобы их диаметр был как можно большим. Этот вопрос имеет некоторое практическое применение в дизайне веревок и канатов. Тарнай (Tarnai, 1998; 2000) представил интересный литературный обзор по этой проблеме. Решения для маленьких  $N$  следует искать в японских книгах девятнадцатого века по геометрии — геометрическая проблема была предположительно инспирирована упаковками цилиндрических связок побегов бамбука. Этот вопрос эквивалентен вопросу о том, как  $N$  точек могут быть распределены внутри окружности таким образом, чтобы максимально увеличить минимальное расстояние между любыми двумя из них. Тарнай заметил, что упаковка семян лотоса в капсулах соответствует этим условиям. Рисунок 4.4 демонстрирует два оптимальных решения, которые имеют место при  $N = 11$ . Для  $N = 18$  имеется 10 конфигураций.

## 4.2. Плотнейшая кубическая упаковка

В плотнейшей кубической упаковке одинаковых шаров центры шаров находятся в вершинах гранецентрированной кубической ГЦК-решетки. Каждый шар контактирует с 12 другими. *Плотность*, или *коэффициент упаковки* (часть пространства, занятая шарами), составляет  $\pi/\sqrt{18} = 0,7405\dots$  Кеплер (1619) предположил, что плотнейшая кубическая упаковка имеет наибольшую возможную плотность для шаровых упаковок в пространстве  $E_3$ . Доказательство этого факта было получено совсем недавно (Hales, 1997; Sloane, 1998; Aste & Weaire, 2000; Hsiang & Hsiang, 2002). Явный контраст между трудностью получения формального доказательства и «самоочевидной» природой аналогичной 2D-проблемы отражает тот факт, что правильными тетраэдрами невозможно замостить 3D-евклидово пространство, в то время как равносторонние треугольники могут замостить евклидову плоскость.



### 4.3. Упаковки шаров и сетки

Очевидно, что проблемы упаковок шаров можно рассмотреть как проблемы 3D-сеток — центры шаров соответствуют вершинам, а линии, соединяющие контактирующие шары, являются ребрами сетки. Упаковка одинаковых шаров является, таким образом, эквивалентной сеткам с особыми свойствами, когда все ребра имеют одинаковую длину и угол между двумя ребрами при одной вершине не меньше  $60^\circ$ . Частным случаем сеток с такими свойствами являются наборы вершин и ребер пространственного заполнения полуправильными многогранниками (например, плотнейшая кубическая упаковка соответствует упаковке  $Fm\bar{3}m$ :  $3^3 + 3^4$  тетраэдров и октаэдров).

### 4.4. Шаровые упаковки малой плотности

Хиш и Лавес (Heesch & Laves, 1933) были, по-видимому, первыми исследователями, рассмотревшими упаковки шаров исключительно *низкой* плотности. Они рассмотрели различные возможности на основе одноузловых трех- и четырехсвязных сеток и наложили дополнительное условие «жесткости», требующее, чтобы все центры трех или четырех шаров, находящихся в контакте с рассматриваемым шаром, не лежали по одну сторону от любой его диаметральной плоскости. Они описали две трехсвязные и четыре четырехсвязные конфигурации.

Сетка для шаровых упаковок Хиша и Лавеса  $3_1$  (рис. 4.5) замечательна по нескольким причинам. Она полностью правильна в том смысле, что ее группа симметрии  $I_{h,32}$  действует транзитивно на вершины, ребра и кольца (кольцо — это наикратчайшая цепочка, проходящая через пару ребер, имеющих общую вершину). Кольца являются десятиугольниками (рис. 4.5), а вся сетка представляет собой сетку Уэллса (10,3)-а (Wells, 1977). Она *хиральная*, т.е. существует в двух энантиоморфных версиях, которые, по сути, являются лабиринтными графами для поверхности гироида (см. гл. 9). Она иногда называется сеткой  $SrSi_2$ , потому что атомы кремния в  $SrSi_2$  находятся в вершинах (узлах) похожей сетки.

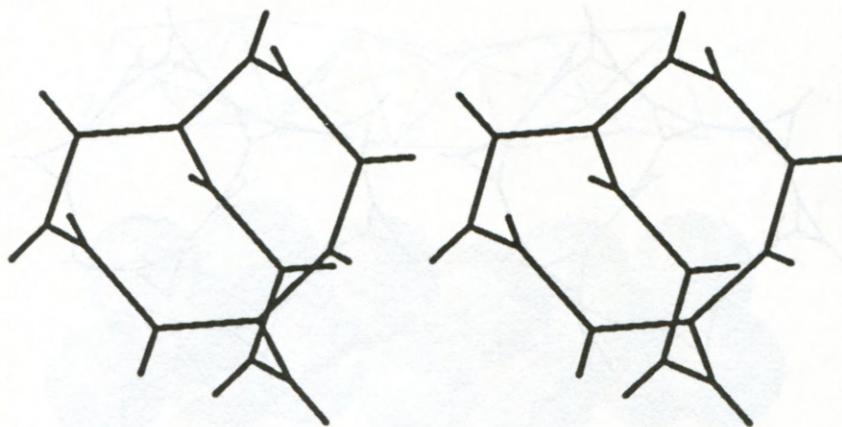


Рис. 4.5. Стереопара изображений части сетки для шаровой упаковки Хиша и Лавеса  $3_1$ . Видны три десятиугольных кольца

Шаровая упаковка с наименьшей плотностью — это упаковка Хиша и Лавеса  $3_2$  (рис. 4.6) с плотностью 0,0555. Она может быть получена из  $3_1$  замещением каждого шара группой из трех шаров. Соответственно ее сетка является усеченной  $3_1$ -сеткой; она состоит из 3-колец и 20-колец.

Упаковка  $4_1$  — это просто хорошо известное расположение атомов углерода в алмазе. В  $4_2$  шары находятся в вершинах полиэдрически заполненного пространства Андреини  $3.6^2 + 3.8^2 + 4.6.8$ . В  $4_3$  шары располагаются в серединах ребер сетки  $3_1$ . Упаковка  $4_4$  может быть получена замещением каждого шара структуры алмаза  $4_1$  тетраэдром из четырех шаров.

Кох и Фишер (Koch & Fisher, 1995) систематически определяли все возможные трехсвязные одноузловые упаковки шаров. Было обнаружено всего 52 типа (часть из них может существовать в нескольких вариантах, имеющих разные группы симметрии из-за возможности двигать шары, не изменяя топологии сетки). Упаковка Хиша–Лавеса  $3_2$  наименьшей плотности (рис. 4.6) обозначается в номенклатуре Кох и Фишера как  $3/3/c1$  (т.е. связность 3; наименьшие

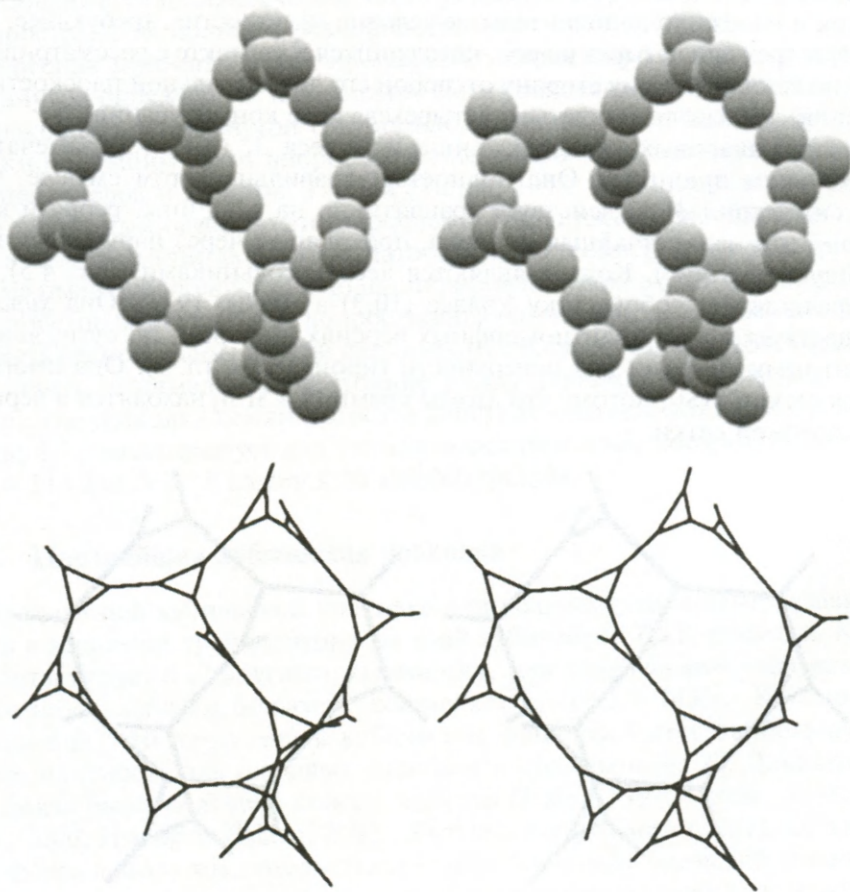


Рис. 4.6. Стереопары, показывающие шаровую упаковку с минимальной плотностью и соответствующую ей 3-связную сетку



кольца — треугольники; кубическая симметрия; последнее число, 1, нумерует ее в ряду других упаковок шаров с таким же описанием).

#### 4.5. Спираль Бердийка—Коксетера

Коксетер (Coxeter, 1974) предложил непосредственное обобщение концепции *правильных многогранников*. Правильный многогранник обычно определяется как группа вершин ... 1, 2, 3, ... и ребер ... 12, 23, ..., полученная из единичной точки повторяемым поворотом. Обобщение Коксетера заменяет «поворот» более общей «изометрией» (т.е. трансформацией с сохранением расстояния). Винтовая трансформация порождает бесконечный ряд вершин ..., 1, 0, 1, 2, ... и ребер, последовательно присоединившихся к вершинам, т.е. *винтовой многоугольной (многоугольной) спирали*. Спираль Коксетера — это такая многоугольная спираль, в которой каждый набор из четырех последовательных вершин образует правильный тетраэдр (Coxeter, 1963; 1969). Это приводит к образованию скрученных брусков из тетраэдров, *спирали Бердийка—Коксетера* (Boerdijk, 1952; Coxeter, 1985). Модель может быть получена поворотом узкой полосы, вырезанной из плоской мозаики, образованной равносторонними треугольниками. Бакминстер Фуллер (Buckminster Fuller, 1975) назвал винтообразную башню из тетраэдров *тетрагеликоидом*. Бердийк (Boerdijk, 1952) изучил тетрагеликоид как плотную упаковку одинаковых шаров, он рассматривал плотную упаковку брусков, в которой центры шаров лежат в позициях вершин тетрагеликоида (рис. 4.7).

Как заметил Бердийк, упаковка шаров, центры которых лежат в позициях вершин тетрагеликоида, может быть расширена путем присоединения добавочных шаров. Это дает дополнительные, лишь слегка искаженные тетраэдры, так что каждое ребро винтового многоугольника Коксетера оказывается принадлежащим пяти тетраэдрам. Возможны и дальнейшие расширения структуры. Следующая стадия достраивания шаров дает стержневидную структуру, в которой каждый шар исходной структуры принадлежит слегка искаженной форме кластера из 26 атомов  $\gamma$ -латуни (Lord & Ranganathan, 2001a, b). Другим

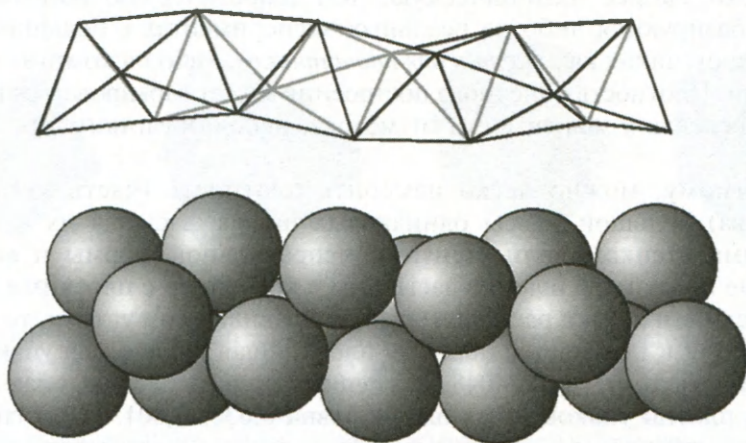
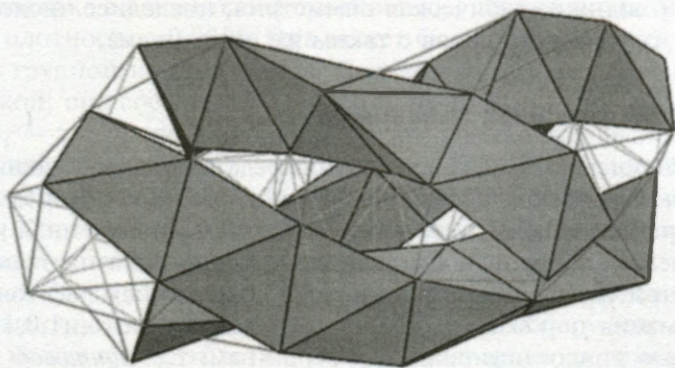


Рис. 4.7. Тройная спираль и соответствующая упаковка шаров, рассмотренная Бердийком



**Рис. 4.8.** Три искаженных спирали Бердийка–Коксетера, закрученных вокруг центральной спирали Бердийка–Коксетера. Эта конфигурация является базисом для описания трижды скрученной структуры коллагена (Sadoc & Rivier, 1999)

интересным субнабором тетраэдров в структуре является триплет перекрученных вокруг друг друга искаженных спиралей Бердийка–Коксетера, как это показано на рис. 4.8 (Sadoc & Rivier, 1999; Lord & Ranganathan, 2001a, b).

#### 4.6. Случайные упаковки шаров

Если опустить предположение о периодичности, мы столкнемся с до конца еще нерешенной проблемой случайных упаковок одинаковых шаров, которая очень важна для правильного понимания структуры жидкостей и аморфных тел. Удивительно, что жидкости, такие как ртуть или вода, являясь, очевидно, неупорядоченными, обладают вполне определенной плотностью. Вопрос о том, является ли жидкое состояние только разупорядоченной кристаллической структурой или чем-то принципиально иным, становится чрезвычайно важным.

Опубликованные исследования *плотных случайных упаковок* одинаковых шаров имеют скорее эмпирическую, чем теоретическую направленность, поскольку базируются либо на реальных экспериментах с большим набором тяжелых шаров, таких как *шарики для подшипников*, либо на компьютерном моделировании. Плотность конечного построения может варьироваться в довольно широких пределах в зависимости от метода, использованного для получения хаотичности.

По-видимому, можно легко измерить плотность (часть заполненного пространства) большой массы одинаковых шаров, засыпая их в контейнер с изогнутыми стенками или стенками неправильной формы и встряхивая. Если равные по размеру шарики засыпаны в контейнер с плоскими стенками, особенно если эти стенки расположены под правильными углами, то возникает кристаллизация и появляется обычная плотнейшая кубическая упаковка. Она имеет плотность  $\pi/\sqrt{18} = 0,74048$ . Экспериментально наблюдаемая плотность хаотически плотно упакованных шаров равна  $0,636 \pm 0,001$ . Не столь надежно установлено, что шары, сыпанные в контейнер без встряхивания, имеют меньшую плотность — около 0,601 (Scott & Kilgour, 1969).



Случайные упаковки одинаковых шаров интенсивно изучались Берналом (Bernal, 1959; 1960a, b; 1964a, b). На основе экспериментальных данных были построены большие модели, состоящие из шаров и соединяющих стержней, чтобы облегчить измерение и статистический анализ. Бернал рассматривал одноатомную жидкость на основе таких упаковок. Оказалось, что в них атомы стремятся группироваться в тетраэдрические единицы и агрегаты из тетраэдрических единиц (например, семь атомов в вершинах пятиугольной дипирамиды или восемь атомов в вершинах части 5-тетраэдра тетрагеликоида). По терминологии Бернала это «псевдозародыши». Пустоты в структуре принимают форму дельтаэдров — выпуклых многогранников с гранями в виде равносторонних треугольников, соответствующих пустотам в упаковке шаров, в которых нет места для дополнительного шара. Вместе пустоты и выпуклые псевдозародыши составляют набор многогранников, называемых *дельтаэдрами*. Из формулы Эйлера  $F - E + V = 2$  и из условия для треугольных граней  $3F = 2E$  имеем:  $F = 2(V + 2)$ . Существуют всего восемь дельтаэдров (рис. 4.9). Двенадцатигранный дельтаэдр (рис. 4.9e) представляет собой любопытную конфигурацию с симметрией  $\bar{4}2m$ . Этот многогранник с 12 гранями в виде равносторонних треугольников был впервые упомянут Вэфелмейером (Wefelmeier, 1937).

Финни, ученик Бернала, опубликовал обширную статистическую информацию, полученную из двух больших кластеров, один — из работы Скотта

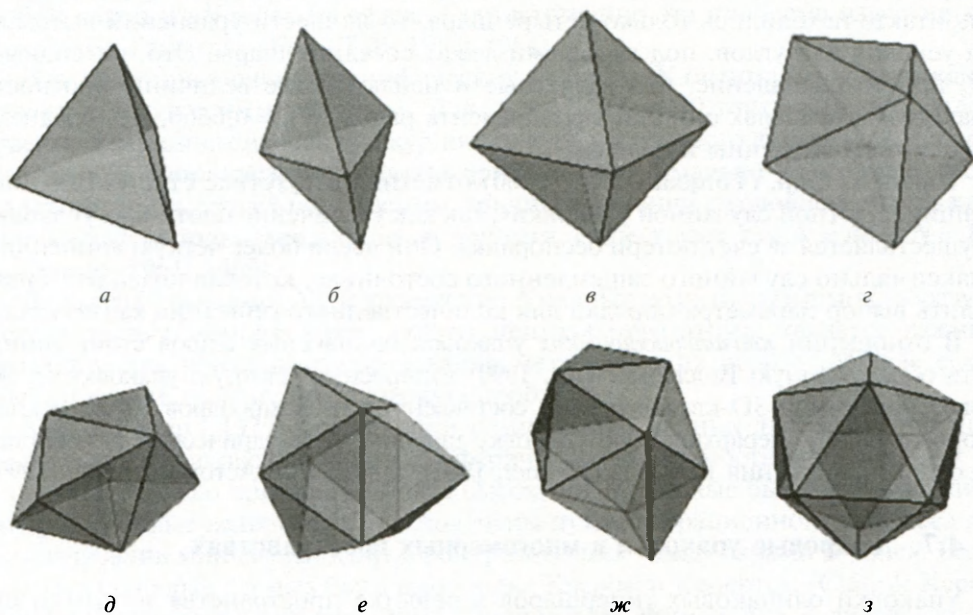


Рис. 4.9. Дельтаэдры Бернала: (а) тетраэдр: 4 вершины, 4 грани; (б) тригональная бипирамида: 5 вершин, 6 граней; (в) октаэдр: 6 вершин, 8 граней; (г) пентагональная бипирамида: 7 вершин, 10 граней; (д) плосконосый дисфеноид (также называемый додекаэдром Сиамеса): 8 вершин, 12 граней; (е) трижды расширенная треугольная призма (треугольная призма, покрытая тремя квадратными пирамидами): 9 вершин, 14 граней; (ж) циклически удлиненная квадратная дипирамида (квадратная антипризма, покрытая двумя квадратными пирамидами): 10 вершин, 16 граней; (з) икосаэдр: 12 вершин, 20 граней

и Килгура (Scott & Kilgour, 1969), другой — из работы Бернала и др. (Bernal et al., 1970). В работе Финни даны радиальные распределения и локальные изменения плотности для случайных шаровых упаковок, типы областей Вороного, частоты, с которыми они встречаются, и многое другое. Упомянем здесь только, что плотность (коэффициент упаковки), как было найдено, оказывается равной приблизительно 0,637 и что «усредненный многогранник Вороного» имеет 14,25 граней и среднее число вершин, приходящихся на одну грань, равное 5,16. Выводы Финни подчеркнули необходимость точного теоретического подхода к случайным шаровым упаковкам.

Гото и Финни (Gotoh & Finney, 1974) привели убедительный расчет ожидаемой плотности, давший значение 0,6357. Они получили также нижнюю границу, равную 0,6099, для стабильных случайных неплотных упаковок. Они исходили из того, что в среднем каждый шар дает шесть контактов. Если выбрать определенное направление, то контакты с тремя шарами удерживают центральный шар от движения в этом направлении, а с тремя другими — от движения в противоположном направлении. Представим себе некий ящик под давлением. Силы, прилагаемые к любому шару, находятся в равновесии. Мы могли бы найти силы, давящие на шар, для трех перпендикулярных направлений. Таким образом, мы могли бы иметь шесть уравнений для шести сил. Силы между шарами равны и направлены в противоположные стороны, так что те же силы возникают в связях, ответственных за стабильность других шаров. Если бы в контакте находились только четыре шара, то из шести уравнений вытекали бы условия для углов, под которыми лежат соседние шары. Это, по-видимому, просто совпадение, что расчетные и наблюдаемые величины плотности упаковки в пределах ошибки эксперимента равны  $2/\pi = 0,6366$ , т.е. среднему абсолютной величины косинуса.

Торквато и др. (Torquato et al., 2000) отметили отсутствие строгости в концепции «плотной случайной упаковки», так как увеличение плотности упаковки осуществляется за счет потери беспорядка. Они ввели более четкую концепцию «максимально случайного защемленного состояния», которая позволяет определить выбор параметра порядка для количественного описания хаотичности.

В отношении *квазипериодических* упаковок одинаковых шаров стоит упомянуть обнаруженную Виллсом (Wills, 1990) интересную плотную упаковку на основе стандартной 3D-квазирешетки, составленной из ромбоэдров Ковалевского, и оригинальную иерархическую упаковку шаров с икосаэдрической симметрией на основе построения Крамера (Kramer, 1982), описанную Астоном (Aston, 1999).

#### 4.7. Шаровые упаковки в многомерных пространствах

Упаковки одинаковых гипершаров в решетке пространства  $E_n$  играют существенную роль в теории информации, решении проблем аналогов упаковок более высокой размерности и дают основу для построения эффективных кодов с исправлением ошибок (Conway & Sloane, 1998). Когда сигналы, состоящие из «слов» с  $N$  элементами, проходят по каналу с низким отношением сигнал/шум, одно слово должно быть отличимо от другого несмотря на ошибки. Слово может рассматриваться как точка в  $N$ -мерном евклидовом пространстве.



Проблема создания эффективного кода является, таким образом, проблемой минимизации максимального расстояния между парами точек в  $E_n$ .

Особенно плотные структуры имеют место при  $n = 8$  и  $n = 24$ . Метод проецирования, примененный к решетке  $E_8$ , был использован в построении квазипериодических структур в  $E_3$  (Sadoc & Mosseri, 1993; 1999). С использованием высоко-размерных аналогов обсуждаемой в следующем разделе проблемы Таммеса были получены *сферические коды* (Hamkins & Zeger, 1997a, b; Conway & Sloane, 1998).

#### 4.8. Упаковка кругов на сферической поверхности

Проблемы, касающиеся распределения субъединиц по поверхности сферы, представляют в значительной степени чисто математический интерес, но также важны в химическом, биологическом и прикладном аспектах. По ним имеется весьма обширная литература, из которой здесь может быть упомянута только небольшая часть.

Датский биолог Таммес (Tammes, 1930), изучая распределение пор по поверхностям зерен пыльцы, сформулировал идею эффективного распределения пор как математическую проблему — проблему упаковки  $N$  конгруэнтных неперекрывающихся кругов на сфере единичного радиуса, или, что *эквивалентно*, проблему нахождения максимума минимального расстояния между любой парой из  $N$  точек на сфере. Соответственно эта проблема известна как «проблема Таммеса» (Fejes Tóth 1953; 1964).

Для некоторых очень специфических величин  $N$  оптимальное окружение является высокосимметричным. Для  $N = 12$ , 24 и 60 точки лежат соответственно в вершинах икосаэдра, курносого куба и курносого додекаэдра. Каждая окружность соприкасается с пятью другими (максимально возможное число контактов). Два других высокосимметричных решения с условием, что каждая окружность соприкасается с пятью другими, существуют для  $N = 48$  и  $N = 120$  (Robinson, 1961; 1969).

Для малых значений  $N$  распределение  $N$  равных по размеру атомов, образующих координационную сферу вокруг центрального атома, является важным фактором для понимания образования металлических стекол (Miracle et al., 2003) и ставит ту же геометрическую проблему.

Маккей и др. (1977) представили компиляцию данных для самых плотных из известных упаковок  $N$  шаров на сферической поверхности вплоть до  $N = 27$ , а также несколько примеров с более высокими  $N$ . Данные были взяты из литературы, и новые величины были получены путем итерационного процесса для максимизации минимального углового разнесения между парами  $N$  точек. Более поздняя подборка данных была выполнена Клером и Кепертом (Clare & Kerpert, 1991) и Коттвицем (Kottwitz, 1991). Полная база данных для  $N$  вплоть до 130 стала доступной в сети Интернет благодаря Слоану и др. (Sloane et al., 1995).

Были также исследованы некоторые вариации на тему классической проблемы Таммеса. Эппельбаум и Вейсс (Appelbaum & Weiss, 1999) разработали метод разрешения проблемы упаковки одинаковых неперекрывающихся кругов на *полусфере*, где окружности группируются в параллельные кольца, и получили оптимальное решение вплоть до  $N = 40$ . К этому их побудил дизайн спутника

LAser GEOdynamics Satellite (LAGEOS), несущего 426 округлых зеркал, сгруппированных подобным образом.

Тарнай и Гаспар (Tarnai & Gáspár, 1987) искали высокосимметричные решения проблемы Таммеса с тетраэдрической, октаэдрической или икосаэдрической симметрией, которые возникают при особых значениях  $N$ . Их подход основывался на обобщении метода Робинсона (Robinson, 1961; 1969). Часть плоской гексагональной решетки может быть вписана в каждую треугольную грань тетраэдра, октаэдра или икосаэдра способом, указанным на рис. 4.10. Если взаимоотношения между треугольной гранью и решеткой описываются двумя целыми числами  $b$  и  $c$ , как это показано на рисунке для случая  $b = 4$ ,  $c = 3$ , тогда число вершин, приходящееся на одну грань, равно  $v = (b^2 + c^2 + bc)/2$ , так что общее число точек на многограннике составляет  $vF$ , при условии что вершины многогранника включены, и  $vF - V$  в противном случае. Метод состоит в проецировании этого множества точек на сферу и затем использовании алгоритма, чтобы привести к максимуму минимальное расстояние между парами точек. Удаление вершин многогранника дает более плотные упаковки. Тарнай и Гаспар (1987) применили эту программу ко всем трем типам симметрии многогранника, выбрав  $c = 1, 2, 3$ , в зависимости от того, учтены вершины  $b = c + 1$  или  $c + 2$ , и свели плотности упаковок в таблицу. Они обнаружили несколько интересных ранее неизвестных решений. Следует упомянуть две любопытные вещи: для  $N = 72$  существует оптимальное окружение для каждого из трех типов симметрии — тетраэдрической, октаэдрической или икосаэдрической, а для  $N = 54$  тетраэдрическое и октаэдрическое решения дают одинаковую картину распределения, являющуюся также и «сферическим спиральным распределением с осью четвертого порядка» типа того, что впервые было представлено Жекели (Székely, 1974), и с которым мы встретимся в разд. 7.10.

По аэродинамическим причинам поверхности мячей для гольфа покрыты равномерно распределенными углублениями (рис. 4.11). Встречается большое количество вариантов различных дизайнов, которые могут (или не могут) иметь тетраэдрическую, октаэдрическую или икосаэдрическую симметрию. Особое требование — чтобы одна (или более) больших окружностей не имели углублений, поскольку мяч для гольфа изготавливается из двух полушарий. Три ортогональные большие окружности, например, разделяют поверхность сферы на восемь сферических треугольных областей, и эффективная упаковка в каждой

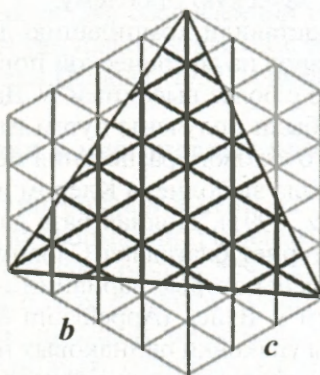


Рис. 4.10. Треугольная область плоской гексагональной решетки типа  $b = 4$ ,  $c = 3$



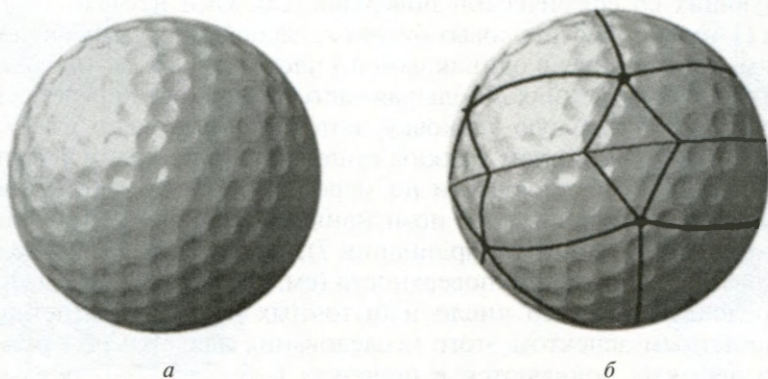


Рис. 4.11. (а) Распределение 332 углублений на мяче для гольфа; (б) этот частный случай основан на двух полусферах икосаэдрической сетки, связанных отражением

области 42 одинаковых дисков дает дизайн мяча для гольфа с 336 углублениями и октаэдрической симметрией. Точно так же дизайн с 492 углублениями базируется на симметрии икосаэдра и шести больших окружностях. Тарнай (Tarnai, 1996) исследовал диапазон имеющихся здесь возможностей, их симметрию и число углублений. На эту тему есть любопытная короткая статья Яна Стюарта (Stewart, 1997).

Проблема Таммеса является лишь частью обширного класса проблем, касающихся распределения точек на сферической поверхности. Рассмотрим набор лежащих на сфере точек, испытывающих взаимное отталкивание, описываемое определенным парным потенциалом. Они придут к стабильному расположению, для которого полная энергия будет минимизирована. Литература, посвященная этому классу проблем, очень обширна. Особое внимание было сфокусировано на парном потенциале формы  $r^\alpha$  или  $1/\log(r)$ , где  $r$  — расстояние (евклидово) между двумя этими точками. Читателя, желающего познакомиться с пугающими математическими деталями, мы отсылаем к работам Рахманова и др. (Rakhmanov et al., 1995) или Куйлаарса и Саффа (Kuijlaars & Saff, 1998) и к ссылкам в них. Оптимальное расположение  $N$  точек будет зависеть в основном от выбора потенциала. При  $\alpha = -1$  мы имеем классический случай кулоновского потенциала; т.е. вопрос состоит в том, как организуются под действием взаимного электростатического отталкивания  $N$  электронов, расположенные на сфере. Рахманов, Сафф и Жоу (Rakhmanov, Saff & Zhou, 1994) провели большую серию численных экспериментов для случаев  $\alpha = -2, -1, 1, 2$  и логарифмического случая ( $\alpha = 0$ ) вплоть до  $N = 200$  и свели в таблицу результаты по экстремальной энергии и симметрии конфигураций. Когда показатель степени  $\alpha$  принимает большие отрицательные значения, силы между ближайшими соседями становятся преобладающими в выражении для полной энергии и минимизация полной энергии становится эквивалентной нахождению максимума наименьшего расстояния. Другими словами, проблема Таммеса является асимптотическим пределом этих более общих проблем (Metnyk et al., 1977).

Бауш и др. (Bausch et al., 2003) экспериментально исследовали отвечающие минимальной энергии расположения одинаковых упакованных шаров,

контактирующих со сферической поверхностью. Они изучали упорядочение маленьких (1 мкм) полистироловых бусинок, адсорбированных на поверхности капель воды (взвешенных в одинаковой по плотности смеси толуол–хлорбензол). При больших значениях  $N$  большая часть поверхности представляет собой плотнейшую гексагональную упаковку, которая обязательно имеет дефекты. По топологическим причинам должны существовать по крайней мере 12 сфер с координацией пятого порядка, и по мере возрастания  $N$  будет появляться все больше дефектов, таких как позитивные дисклинации (координация 5) и негативные дисклинации (координация 7), чтобы гексагональная решетка могла следовать искривленной поверхности (см. обсуждение в разд. 2.11 и 2.12). Теория предсказывает, что число избыточных дефектов линейно зависит от  $N$ . Любопытным аспектом этого исследования является обнаружение того факта, что дефекты появляются в цепочках (–5–7–5–7–), образуя *межзеренные границы* между областями гексагональной упаковки, как это показано на рис. 4.12 (в отличие от межзеренных границ в *плоских* 2D-кристаллах, эти «рубцы» могут иметь конечные точки).

Сложность и привлекательность этих проблем определяются тем, что в общем случае они имеют несколько решений. Для данного потенциала и данного  $N$  может существовать большое количество стабильных конфигураций (т.е. конфигураций, которые имеют минимум энергии, но не абсолютный минимум). Нельзя быть уверенным, является ли правдоподобное решение в действительности «наилучшим» для данного  $N$ . Подтверждением сказанного может служить удивительный пример, описанный Фоулером и Тарнаи (Fowler & Tarnai, 1999); проблема, которую они решали, касается *минимизации* радиуса  $N$  *перекрывающихся* кругов, которые покрывают поверхность сферы, и перехода от упаковки к покрытию при увеличении радиуса. В их работе рассматривался только случай  $N = 13$ , но пришлось сравнивать не менее 28 различных оптимальных расположений.

В проблеме Таммеса число  $N$  задано, а оптимальный радиус следует отыскать. И наоборот, нам может быть дан радиус, а требуется определить число  $N$ . То есть возникает вопрос, какое максимальное число шаров единичного радиуса может контактировать с центральным шаром данного радиуса  $R$ . Случай  $R = 1$  имеет интересную историю. Двенадцать одинаковых шаров могут быть разме-

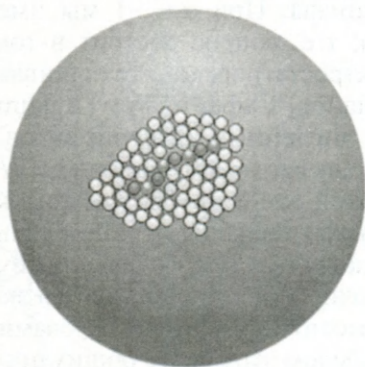
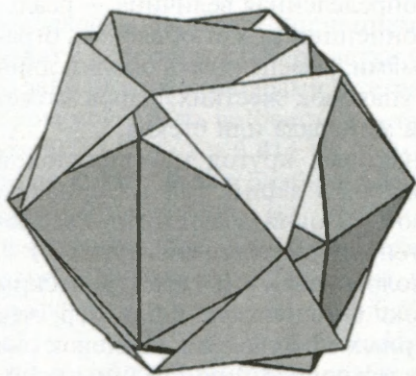
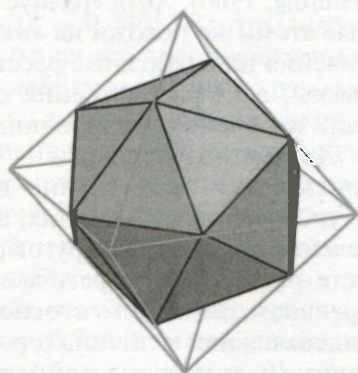


Рис. 4.12. Часть «сферического кристалла», показывающего границу зерен, состоящую из цепочки положительных и отрицательных дисклинаций





**Рис. 4.13.** Трансформация Бакминстера—Фуллера, связывающая кубооктаэдр и икосаэдр



**Рис. 4.14.** Икосаэдр, вписанный в октаэдр

шены таким образом, чтобы они контактировали с центральным шаром того же радиуса. В 1694 г. между Исааком Ньютоном и Дэвидом Грегори состоялась дискуссия. Грегори утверждал, что возможна упаковка 12 шаров вокруг центрального шара, оставляющая место для встраивания 13-го. Ньютон полагал, что это невозможно, но это предположение оставалось неподтвержденным до XIX века. Недавнее доказательство было опубликовано Личем (Leech, 1956) и Конвеем и Слоаном (Conway & Sloane, 1988). Проблема нетривиальна, потому что 12 шаров могут свободно двигаться, не теряя контакта с центральным шаром — появляется бесконечное число конфигураций. В частности, существует интересное преобразование кубооктаэдрической конфигурации, которое превращает ее в икосаэдрическое расположение путем кооперативного движения всех 12 шаров, включающего поворот восьми треугольных граней (рис. 4.13). При применении этого преобразования к кластеру из 13 шаров, 12 шаров отодвигаются друг от друга, сохраняя радиус центрального шара неизменным. Данная трансформация является сферическим аналогом коллективного движения в упаковках кругов на плоскости, как это показано на рис. 4.3. Бакминстер Фуллер (Buckminster Fuller, 1975) иллюстрирует эту трансформацию конструкцией из 24 жестких стержней, связанных подвижным сочленением. (Интересный вариант такого преобразования связывает додекаэдр и многогранник  $5.6^2$  (Kovacs & Tarnai, 2001).) Еще одна, третья, интерпретация связи между кубооктаэдром и икосаэдром исходит из рассмотрения деления ребер октаэдра в отношении  $\rho:1$ . Кубооктаэдр и икосаэдр соответствуют значениям  $\rho = 1$  и  $\rho = \tau = (1 + \sqrt{5})/2$  (рис. 4.14).

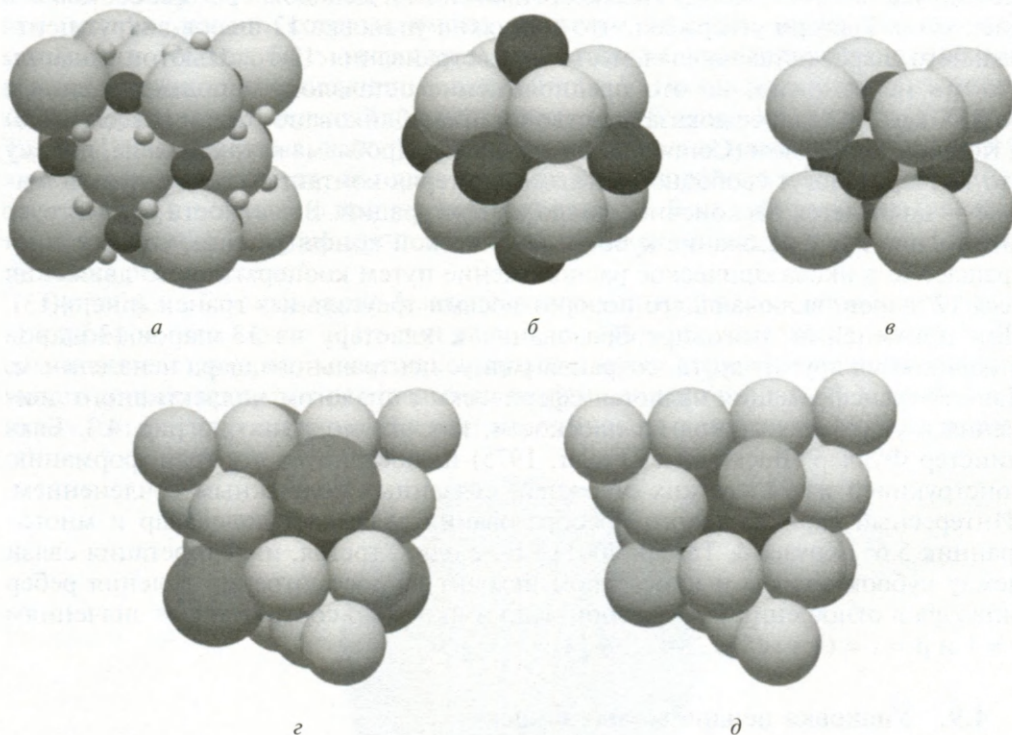
#### 4.9. Упаковка неодинаковых шаров

В то время как проблемы, возникающие при упаковке одинаковых шаров, имеют долгую историю и породили обширную математическую литературу, значительно меньше известно о свойствах упаковок неодинаковых шаров. Соответствующая теория имела бы огромную ценность для науки о материалах. Атомам и ионам химических элементов могут быть приписаны характерные радиусы

(Pauling, 1960). Хотя «радиус атома» не строго определенная величина — реальные атомы не похожи на «жесткие шары» — концепция может объяснять ограничения на возможные расстояния между атомами, обеспечивать оценки длин связей, а из рассмотрения соответствующих упаковок жестких шаров может быть получено полезное понимание структуры минерала или стекла.

Двухмерные аналоги — упаковки неодинаковых кругов на евклидовой плоскости — естественно возникают, например, в зернистых материалах, в турбулентных жидкостях, в осадках из паровой (газовой) фазы и т.д. Распределение по размерам кругов радиуса  $r$  имеет степенную зависимость  $N(r) = r^{-\alpha}$ . Асте разработал теоретический подход к топологическим и геометрическим правилам, лежащим в основе таких упаковок. Он показал, например, что максимальная величина  $\alpha$  равна 2 (а для  $D$ -мерных сферических упаковок она равна  $D$ ), и получил примерную формулу, связывающую  $\alpha$  со средним координационным числом кругов (Aste, 1996).

Примеры упаковок шаров, имеющих неодинаковые размеры, исходят из рассмотрения размеров пустот в упаковках одинаковых шаров. Несколько простых примеров изображено на вставке VI. Рассмотрим, например, кубическую плотную упаковку шаров одинакового радиуса. Это плотнейшая упаковка



**Вставка VI.** Верхний ряд: (а) ГЦК-упаковка шаров с более мелкими шарами в октаэдрических (красные) и в тетраэдрических (зеленые) междуузлиях; (б) красные шары, занимающие пустоты в примитивной кубической матрице из плотноупакованных шаров; (в) ОЦК-матрица шаров с более мелкими шарами, занимающими пустоты. Нижний ряд: (г) упаковка типа Лавеса шаров трех типов с оптимизированным коэффициентом упаковки; (д) модифицированная фаза Лавеса  $AB_5$ , в которой половина крупных атомов замещена мелкими атомами (изображение в цвете см. в Приложении)



одинаковых шаров с заполнением пространства  $\pi/\sqrt{18} = 0,7405$ . Центры шаров лежат в вершинах ГЦК-решетки (т.е. в вершинах регулярного пространственного заполнения октаэдрами и тетраэдрами). Соответственно меньшие по размеру шары могут быть встроены в октаэдрические пустоты вплоть до максимального радиуса  $\sqrt{2} - 1 = 0,414$ . В этом случае коэффициент упаковки увеличивается до 0,816. В тетраэдрические пустоты могут поместиться меньшие шары вплоть до радиуса  $\sqrt{(3/2)} - 1 = 0,225$ , а коэффициент упаковки увеличивается немного больше, до 0,825. Похожим образом плотная упаковка одинаковых шаров, центры которых лежат на примитивной кубической решетке, имеет коэффициент упаковки  $\pi/6 = 0,524$ ; в пустотах можно размещать шары радиуса  $\sqrt{3} - 1 = 0,732$ , увеличивая коэффициент упаковки до 0,729. В плотноупакованном расположении одинаковых сфер с центрами на объемно-центрированной кубической решетке пустоты могут включать шары радиусом до  $1/\sqrt{3} = 0,5774$ , увеличивая коэффициент упаковки с 0,68 до 0,702.

Более интересный пример регулярной плотной упаковки одинаковых шаров с меньшими шарами, занимающими пустоты, — модель жестких шаров для кубической фазы Лавеса. Напомним, что большие атомы в кубической фазе Лавеса располагаются в центрах усеченных тетраэдров, а более мелкие атомы — в вершинах пространственного заполнения  $Fd\bar{3}m$ :  $3^3 + 3 \cdot 6^2$  (рис. 3.5, 3.17). Более мелкие атомы, в вершинах, могут быть представлены шарами, каждый из которых соприкасается с шестью другими. Большие пустоты могут тогда быть заняты большими шарами, каждый из которых соприкасается с четырьмя другими большими шарами. В этом случае отношение радиусов  $\sqrt{(3/2)} = 1,2247$ , а коэффициент упаковки составляет 0,710. Таким образом, получается «идеальное» отношение атомных размеров для образования фазы Лавеса. В действительности могут быть значительные отклонения от этой величины, потому что реальные атомы, конечно, не являются «жесткими шарами». Возможен вариант данного построения с тремя различными размерами шаров, в котором чередующиеся большие шары имеют два разных размера (ср. структуру ZnS и структуру алмаза). Наибольший упаковочный коэффициент получается, когда 50 % больших шаров соприкасается с маленькими шарами. При этом отношение радиусов  $\sqrt{11} - \sqrt{2} : \sqrt{12} - \sqrt{11} + \sqrt{2} : \sqrt{2} = 1,345 : 1,104 : 1$  с коэффициентом упаковки 0,8846. Была получена фаза Лавеса с тремя атомными размерами, которая приближается к этому «идеальному» построению. Другая разновидность кубической фазы Лавеса типа  $AB_5$  возникает в случае, когда 50 % больших шаров (атомы А в  $AB_2$ ) замешаются маленькими атомами. Примерами являются  $ZrCu_5$  и  $AuBe_5$ .

Хадсон (Hudson, 1949) изучал интересную проблему, которая возникает при рассмотрении того, как более мелкие шары могут быть упакованы в пустоты плотной упаковки одинаковых шаров. Плотноупакованные расположения одинаковых шаров имеют два типа пустот — те, что окружены тетраэдрическим расположением четырех шаров, и те, что окружены октаэдрическим построением шести шаров. В случае плотной упаковки одинаковых шаров для любого заданного числа  $N$  существует максимальный радиус  $r$ , такой что  $N$  шаров радиуса  $r$  могут быть упакованы в каждую октаэдрическую полость. Хадсон вывел величину  $r$  для  $N$  вплоть до 27 и обнаружил замысловатую последова-

тельность оптимальных упаковок и связанных с ними максимальных значений коэффициентов упаковки.

В последние годы стало очевидным, что относительные размеры атомов и пропорции различных элементов в сплаве играют главную роль в определении способа группирования (типа кластера), которое будет иметь место в сложных сплавах, с последующим влиянием на возможность формирования стеклообразных (аморфных) или квазикристаллических структур (Senkov & Miracle, 2001; Miracle et al., 2003). Возникающая из этой работы картина такова: в тройных сплавах стеклообразующая способность увеличивается, если самые маленькие и самые большие атомы преобладают (график зависимости атомной концентрации от атомного размера выгнут вниз), и затруднена, если в сплаве больше всего атомов среднего размера (график выгнут вверх). Миракл (Miracle, 2004) предложил структурную модель для металлических стекол на основе плотной упаковки атомных кластеров. Растворенные атомы окружены координационной сферой из атомов растворителя и образуют кластер. Координационное число определяется, конечно, относительными размерами взаимодействующих атомов. Предположение состоит в том, что в металлическом стекле эти кластеры самоорганизуются регулярным образом (обычно плотноупакованным, ГЦК или гексагональным) и что параметр хаотичности аморфного материала оказывается свойством организации атомов растворителя. Модель подтверждена надежными экспериментальными свидетельствами.

#### 4.10. Упаковки стержней

Различные возможности плотных упаковок бесконечных цилиндрических стержней изучались многими исследователями. Несколько примеров таких упаковок представлено на рис. 4.15. Особенно интересными являются упаковки с кубической пространственной группой симметрии (O'Keefe, 1992; O'Keefe et al., 2001; 2002). Замечательные квазипериодические упаковки стержней с икосаэдрической симметрией были найдены Дюно и Одье (Duneau & Audier, 1999) и Одье и Дюно (Audier & Duneau, 2000).

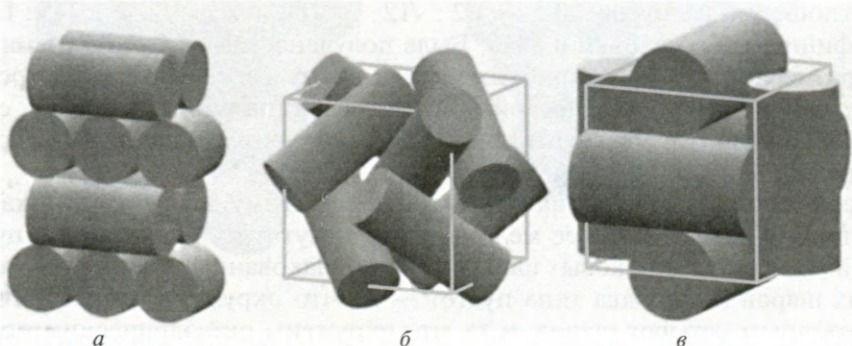


Рис. 4.15. (а) Часть простой упаковки стержней; ее пространственная группа симметрии  $P4_2/mmc$ ; (б) элементарная ячейка упаковки стержней с симметрией  $Ia3d$ , стержни располагаются вдоль непесекающихся осей третьего порядка; это наиплотнейшая из всех упаковок стержней, ее плотность  $\rho = (\pi\sqrt{3})/8 = 0,68\dots$ ; (в) элементарная ячейка упаковки стержней с симметрией  $Im\bar{3}$



В гл. 2 мы приводили рисунок из правильных пятиугольников (рис. 2.11), образованный многократным применением простого правила, превращающего каждый пятиугольник в кластер из шести пятиугольников. Если единственный исходный пятиугольник назвать рисунком «нулевого порядка», то рисунок  $N$ -го порядка является симметричным расположением  $6^N$  пятиугольников. Этот рисунок является *иерархическим* в том смысле, что на каждом этапе структура строится из субъединиц, которые являются точными копиями рисунка, принадлежащего более ранним этапам.

Ясно, что имеется бесконечное разнообразие возможностей для генерации моделей и структур из правила итерации или набора правил, примененных к одной или большему числу примитивных конфигураций. Несколько поразительных примеров появления сложноорганизованных геометрических структур в результате повторения простых локальных правил — это «конфигурационная грамматика» Гипса (Gips, 1975) и Стини (Stiny, 1975) и модулярные образцы Станислава Улама (Ulam, 1966; Schrandt & Ulam, 1970). Иерархические и фрактальные структуры получаются в результате итерационных процессов, которые приводят к изменению масштаба (Whyte et al., 1969; Mandelbrot, 1982; Peitgen & Richter, 1986; Sander, 1987; Prusinkiewicz & Lindenmayer, 1990). Мы приведем несколько особенно интересных примеров — некоторые из них относятся к пониманию образов и структур в природе — от квазикристаллов до биологических форм.

### 5.1. Системы Линденмейера

Фрактальные кривые, которые мы опишем и проиллюстрируем в этой главе, являются частным примером структур, получаемых из *систем Линденмейера*, или *L-систем*, введенных Линденмейером (Lindenmayer, 1968). Линденмейер идентифицировал и систематизировал формальную логику итеративной компьютерной графики. На абстрактном уровне L-система содержит набор символов («букв»), цепочки символов («слов») и итеративные динамические правила для замещения букв словами. Один очень простой пример был описан в разд. 2.8, где L-система содержала две буквы,  $A$  и  $B$ , а динамические правила  $B \rightarrow A$ ,  $A \rightarrow AB$  приводили к последовательности цепочек символов  $B$ ,  $A$ ,  $AB$ ,  $ABA$ ,  $ABAAB$ , ... Формальный язык L-системы дополнен интерпретацией букв как команд в системе графики для создания образа. Доступная через Интернет компьютерная программа FRACTINT использует «черепашью графику», преобразующую цепочку команд во фрактальный образ.

Прусинкевич и Линденмейер разработали этот подход для крайне изощренных средств моделирования морфологии растений. Их классическая работа — «Алгоритмическая красота растений» (Prusinkiewicz & Lindenmayer, 1990). Удивительно реалистические изображения, напоминающие ветвистые структуры растительных форм, могут быть получены с использованием очень

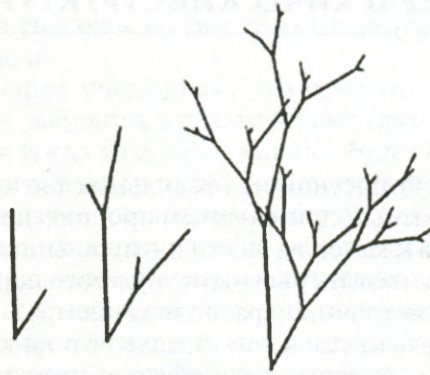


Рис. 5.1. Простое древовидное изображение, полученное итерацией (нулевого, первого и четвертого порядка)

простых итеративных приемов, включающих изменение масштаба при каждой итерации (рис. 5.1). Дальнейшее усовершенствование исходного метода позволяет устранить их искусственный вид, вызванный строгим самоподобием получающихся изображений. Стохастические L-системы используют случайные выборки итеративного правила с заданными вероятностями. Эффект взаимодействия растений с окружающей их средой тоже может быть смоделирован (Mëch & Prusinkiewicz, 1996). Двумерная (2D) графика может быть обобщена на случай генерирования 3D-форм. L-системы становятся полезным инструментом исследования морфологического развития в живых системах.

Это развитие лежит вне задач и рамок настоящей работы. Поэтому мы сфокусируем внимание только на нескольких интересных примерах, которые возникают, когда единственное простое преобразование неоднократно применяется к простому исходному образу, приводя в пределе к фракталу с жесткой иерархической структурой.

## 5.2. Фрактальные кривые

*Кривая Гилберта* обладает необычной способностью быть одновременно 1D-объектом (плоской кривой), и тем не менее проходить на некотором этапе как угодно близко к любой выбранной точке внутри квадрата. Простой способ ее определения — построить ее посредством итерации, примененной к паре квадратных ячеек, декорированных линиями. Две ячейки показаны на левой стороне рис. 5.2. Итерация преобразует каждую из них в группу из четырех ячеек, показанную на правой стороне рис. 5.2. Результаты трех и пяти итераций представлены на рис. 5.3 и 5.4 соответственно. Кривая Гилберта с ее необычным свойством «заполнения квадрата» является, конечно, трудновообразимым пределом этого процесса.

*Кривая дракона*, как и кривая Гилберта, может быть получена методом итераций. Примитивная единица (кривая дракона нулевого порядка) — это просто отрезок прямой. Кривая  $N$ -го порядка получается из двух сцепленных кривых порядка  $(N - 1)$ , повернутых одна относительно другой на  $90^\circ$ . Отсюда следует,



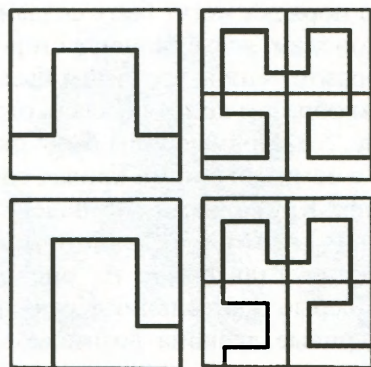


Рис. 5.2. Итерационная процедура, которая дает кривую Гилберта при декорировании ячейистой мозаики

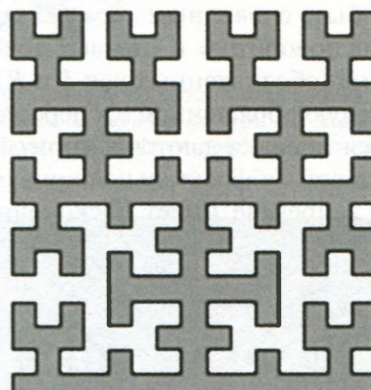


Рис. 5.3. Кривая Гилберта после трех итераций. Для ясности две стороны кривой окрашены по-разному

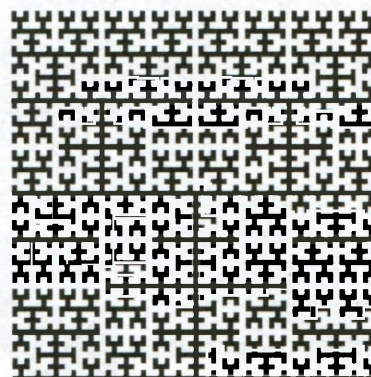


Рис. 5.4. Кривая Гилберта пятого порядка

что кривые более низкого порядка могут быть созданы повторным сгибанием длинной полосы бумаги пополам, левый конец в сторону правого, и расправлением результата таким образом, чтобы все сгибы были прямоугольными. (Как утверждают, именно таким образом кривая была неожиданно обнаружена.) Результат представлен на рис. 5.5. Прямые углы были скруглены, чтобы показать непрерывность кривой — с острыми углами кривая соприкасается сама с собой в большом количестве точек. Кружочками обозначены конечные точки кривых порядка 0, 1, 2, 3 и т.д. Они лежат на логарифмической спирали.

Итеративное правило, представленное на рис. 5.6, преобразует отрезок прямой в пару отрезков (серые треугольники являются «маркерами», чтобы показать направление). Кривые дракона возникают при применении такой трансформации к каждому отрезку прямой при каждой итерации. Это создает последовательность кривых, имеющих те же самые две конечные точки, их длина увеличивается в  $\sqrt{2}$  при каждой итерации. В пределе кривая дракона является фрактальным объектом, который покрывает плоскость. Это показано на рис. 5.7 и на вставке VII.

Кривая дракона может быть очевидным образом закодирована как последовательность команд «левых поворотов» и «правых поворотов». Если  $s$  — последовательность таких команд (обозначенных как  $L$  и  $R$ ) и если  $s'$  обозначает последовательность, полученную обращением  $s$  и перестановкой  $L$  и  $R$ , то кривые дракона увеличивающегося порядка даются алгоритмом  $s_0 = R$ ,  $s_{n+1} = s_n R s'_n$ .

Возможно, наиболее известная фрактальная кривая — это *контур снежинки Коха* (рис. 5.8), который в пределе имеет бесконечную длину, но заключен

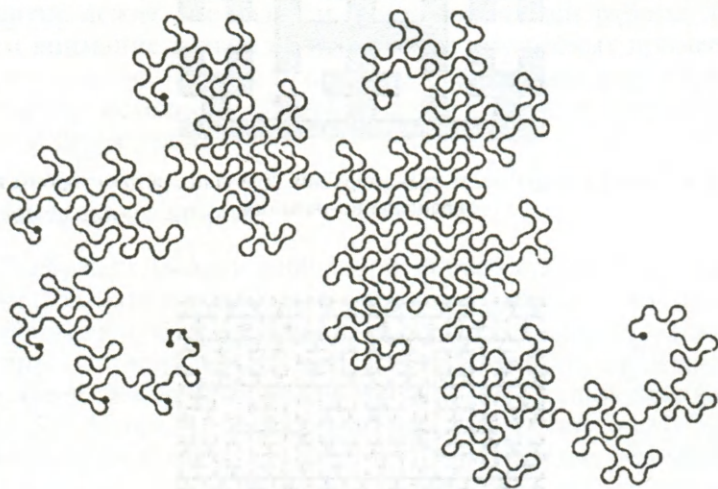


Рис. 5.5. Кривая дракона одиннадцатого порядка

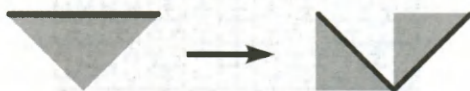


Рис. 5.6. Правило создания кривой дракона из линейного сегмента



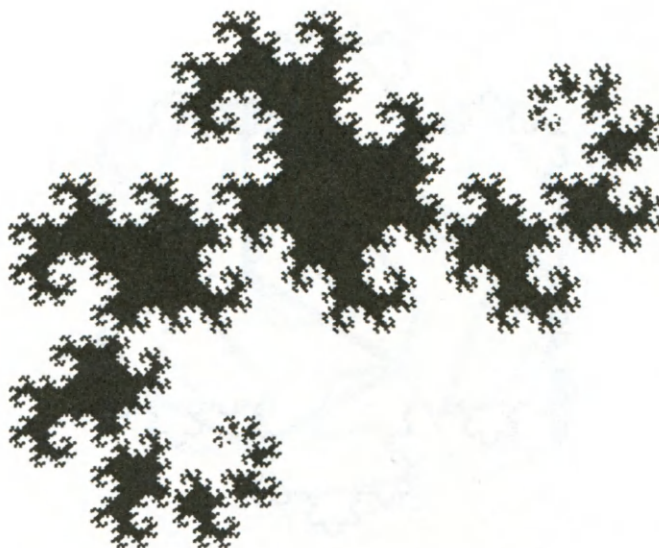
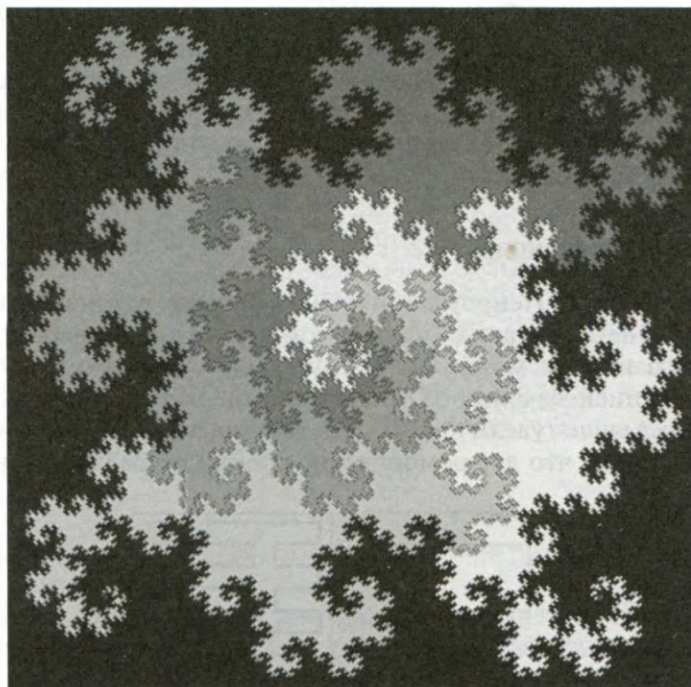


Рис. 5.7. Кривая дракона шестнадцатого порядка. Сетка площадок, которые возникают из самоконтактов в многочисленных углах, закрашена черным, чтобы подчеркнуть форму границы. Предельная фрактальная фигура может занять всю плоскость



Вставка VII. Ячейка, полученная из четырех кривых дракона (изображение в цвете см. в Приложении)

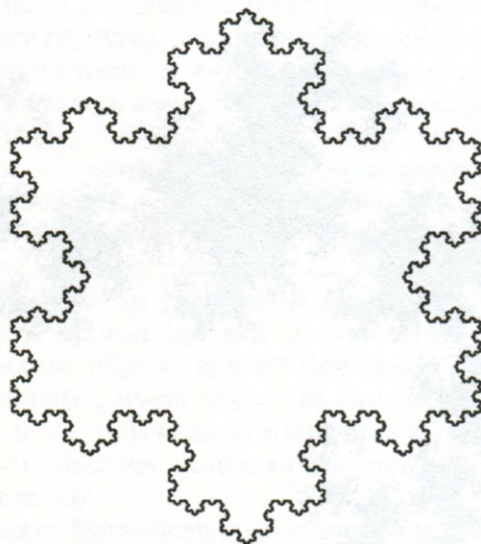


Рис. 5.8. Контур снежинки Коха

в конечную площадь. Первая итерация начинается просто с равностороннего треугольника. При каждой следующей итерации меньшие равносторонние треугольники помещаются на каждом ребре растущей конфигурации. Рисунок 5.9 показывает правило итераций, дающее начало *кривой Пеано* (Peano, 1890), которая имеет то же свойство «квадратичного заполнения пространства», что и кривая Гилберта. Наконец, рис. 5.10 задает правило итерации для «ползущей змеи» (рис. 5.11). Проследите, как эти кривые могут возникать при декорировании мозаик с гексагональным рисунком, в которых все ячейки декорированы одинаково.

### 5.3. Правила инфляции

Мозаичные рисунки Пенроуза могут быть созданы различными способами, например применением таких «правил согласования» на ребрах ячейки, что при сборке мозаики не может возникнуть периодичности; они могут быть получены проекцией сечения 5D-решетки гиперкуба на плоскость или созданы путем *инфляции* (увеличения). Для ромбических покрытий метод инфляции состоит в том, что две ромбические ячейки разделяются, как показано

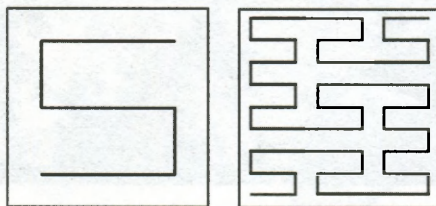


Рис. 5.9. Получение кривой Пеано



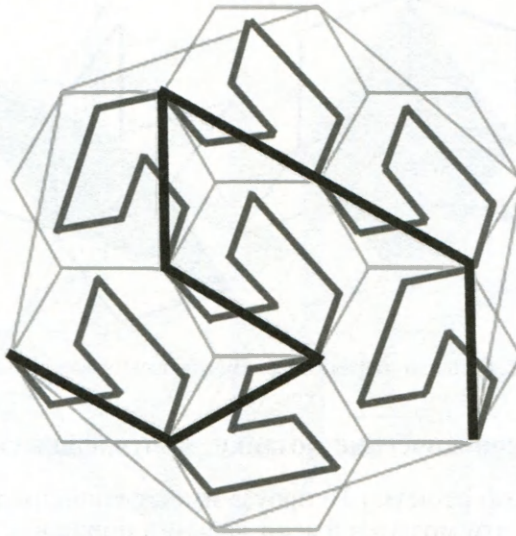


Рис. 5.10. Правило итераций для «ползущей змеи»

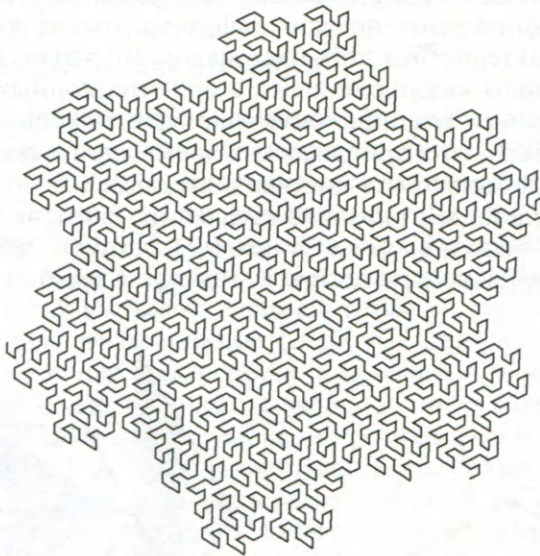


Рис. 5.11. «Ползущая змея»

на рис. 5.12, на два подобных им фрагмента решетки Пенроуза меньшего масштаба (с коэффициентом  $\tau^{-1} = (\sqrt{5} - 1)/2$ ). Начиная с одной ячейки любого вида и увеличивая рисунок в  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  раз после каждой итерации, получаем растущий фрагмент аperiодической мозаики, которая в пределе заполняет всю плоскость.

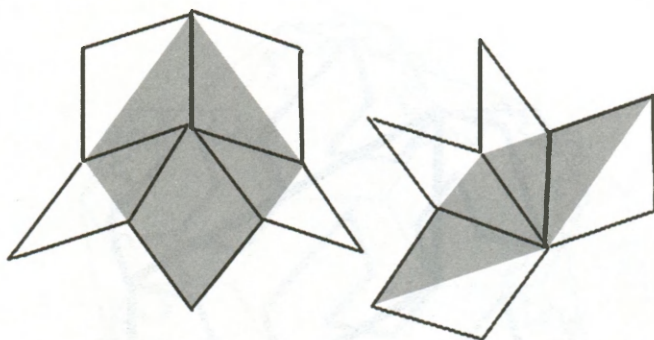


Рис. 5.12. Правило инфляции для ромбических мозаик Пенроуза

#### 5.4. Другие аperiодические мозаики, получающиеся итерациями

Ребра ромбической решетки Пенроуза имеют лишь пять различных ориентаций. Говорят, что эти мозаики имеют дальний порядок с симметрией пятого порядка. Икосаэдрические и декагональные квазикристаллы также имеют дальний ориентационный порядок с симметрией пятого или десятого порядка. Симметрия пятого порядка невозможна в периодических структурах, так что в более ранний период, после открытия квазикристаллов, проявление «запрещенной» симметрии на рентгеновских дифрактограммах воспринималось как определяющая характеристика этих материалов. Но это не так: теперь хорошо известны многие виды квазикристаллов с ориентационным порядком такого типа, который разрешен традиционной кристаллографией. В этом разделе мы кратко отметим несколько аperiодических примеров мозаик, отличных от пенроузовских, которые могут быть получены итерациями.

На рис. 5.13 представлено правило инфляции, примененное исключительно к *одному* типу ячейки (ромб с углом  $60^\circ$ ), которое дает аperiодическое покрытие с гексагональной симметрией. Результат четырех итераций показан на рис. 5.14.

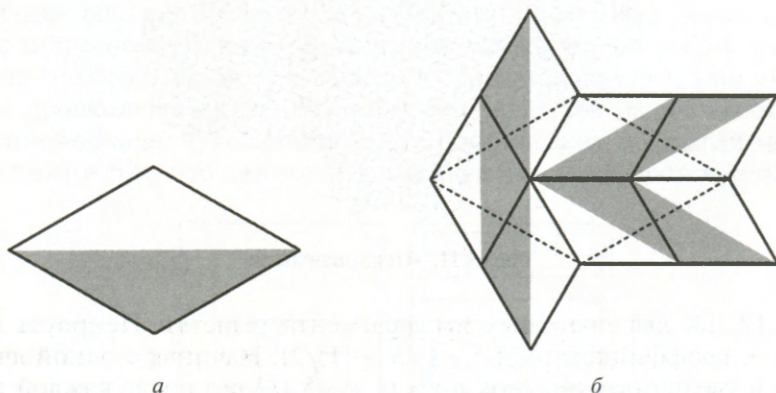


Рис. 5.13. (а) Фундаментальная ячейка для аperiодической решетки с симметрией шестого порядка; (б) результат первой итерации



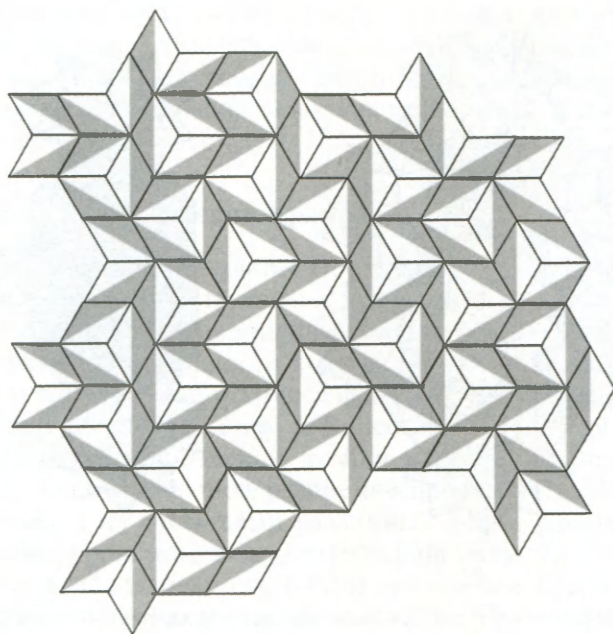
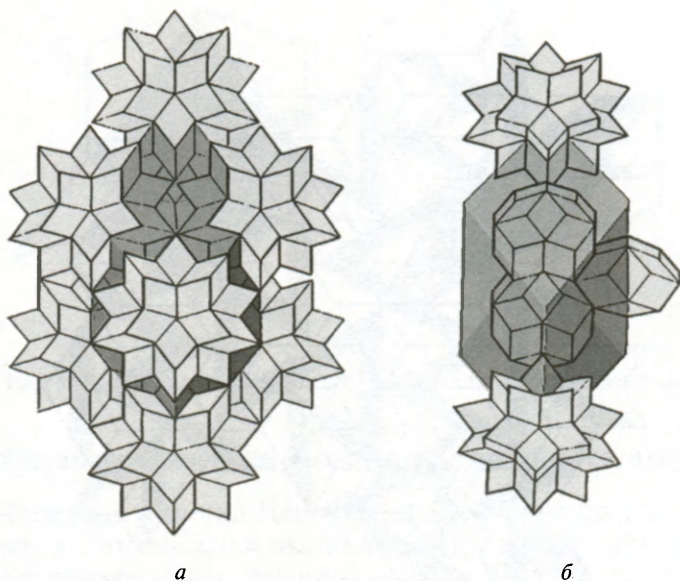


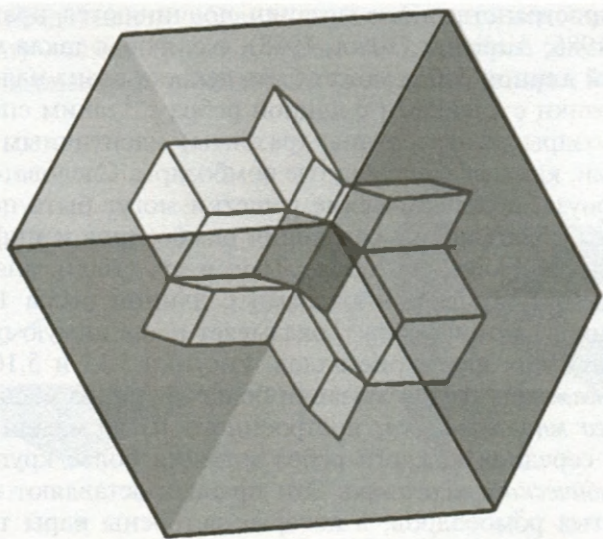
Рис. 5.14. Гексагональная решетка, полученная в результате 4 итераций

## 5.5. Инфляция 3D-мозаик Пенроуза

3D-мозаики Пенроуза, или «разбиения Аммана», построенные из двух ромбоэдров Ковалевского, были представлены в разд. 3.10. Стандартный метод получения таких мозаик — проекция среза гиперкубической 6D-решетки на трехмерное пространство. Эти мозаики подчиняются правилу инфляции в  $\tau^3$  раз (Ogawa, 1986; Audier & Guyot, 1988), т.е. любая такая мозаика с ячейками с единичной длиной ребра может быть декорирована наложением на нее подобной ей мозаики с ячейками с длиной ребра  $\tau^3$  таким способом, что все вытянутые ромбоэдры декорированы (разбиты) идентичным образом более мелкими ячейками, как и все сплюснутые ромбоэдры. Следовательно, как и для 2D-мозаик Пенроуза, аperiodические решетки могут быть получены итерациями путем последовательного разбиения ромбоэдров и инфляции в  $\tau^3$  раз. Как показали Одье и Гюйо, см. также Лорд и др. (2000), знание некоторых деталей соотношения между ромбоэдрами с длиной ребра 1 и связанными с ними решетками с длиной ребра  $\tau^3$  оказывает неоценимую помощь в понимании икосаэдрических квазикристаллов. Рисунки 5.15 и 5.16 поясняют эти соотношения. В каждой вершине мозаики более крупного масштаба находится центр *звездчатого многогранника*, построенного из 20 маленьких вытянутых ромбоэдров, а в середине каждого ребра мозаики более крупного масштаба лежит центр *ромбического икосаэдра*. Эти правила оставляют пустоты внутри больших вытянутых ромбоэдров, в которые встроены пары триаконтаэдров, имеющих общий сплюснутый ромбоэдр. Это показано на рис. 5.15. Звездчатые многогранники, центрированные на двух концах оси третьего порядка круп-



**Рис. 5.15.** Правило инфляции в  $\tau^3$  раз для вытянутого ромбоэдра 3D-мозаики Пенроуза (большой ромбоэдр показан темно-серым прозрачным). (а) «Звездчатый многогранник» (см. рис. 3.32), построенный из 20 маленьких вытянутых ромбоэдров, центрирован на *каждой вершине* большого ромбоэдра; (б) *ромбический икосаэдр* центрирован на *срединных точках* каждого ребра большого ромбоэдра. Декорирование большого ромбоэдра завершает пара *ромбических триаконтаэдров* с центрами на *главной диагонали*, имеющих один общий сплюснутый ромбоэдр



**Рис. 5.16.** Правило инфляции в  $\tau^3$  раз для сплюснутого ромбоэдра: маленький вытянутый ромбоэдр и кольцо из шести маленьких сплюснутых ромбоэдров внутри каждого сплюснутого ромбоэдра



ных сплюснутых ромбоэдров, имеют общий маленький вытянутый ромбоэдр (показан темным на рис. 5.16). Эти звездчатые многогранники в вершинах и ромбические икосаэдры на ребрах заполняют, таким образом, крупную сплюснутую единицу, за исключением кольца из шести маленьких сплюснутых единиц, показанного на рис. 5.16.

## 5.6. Иерархическое разбиение Крамера

Геометрическая диковина, открытая Петером Крамером (1982), имеет принципиально огромную значимость, так как показывает, что иерархическая организация дает более общий, чем периодическое повторение, способ построения бесконечных структур из небольшого количества компонентов. Заметим, что внешние вершины звездчатого икосаэдра образуют додекаэдр, и наоборот (Kepler, 1619; Wenninger, 1971; Cundy & Rollett, 1951, 1961) (рис. 5.17). Начиная с центральной додекаэдрической ячейки и повторно придавая ячейкам звездчатую форму, можно получить разбиение пространства с иерархической структурой, состоящей из ячеек семи различных форм. Крамер показал, как каждая из этих семи форм может быть составлена из более мелких копий тех же самых семи форм, и, следовательно, вывел разбиение  $E_3$  с икосаэдрической симметрией, построенное из семи типов ячеек.

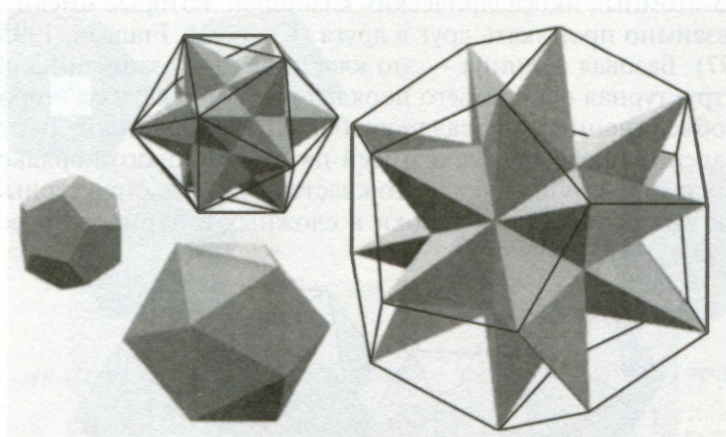


Рис. 5.17. Последовательное преобразование додекаэдра через звездчатые многогранники, увеличивающее додекаэдр в  $\tau^3$  раз, где  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ . (Звездчатые многогранники являются многогранниками Кеплера  $\{5/2, 5\}$  и  $\{5/2, 3\}$ )

Различные кристаллические фазы сплавов с большими элементарными ячейками, содержащими очень много атомов, могут быть описаны в рамках атомных кластеров с икосаэдрической симметрией. Эти фазы структурно тесно связаны с квазикристаллами, обычно соседствующими с ними на фазовой диаграмме. Простым примером икосаэдрического кластерообразования в объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуре является  $\text{MoAl}_{12}$  (рис. 6.1) (Pauling, 1960). Простые 12-атомные икосаэдрические кластеры объединяются различными способами, образуя несколько фаз кристаллического бора (Pauling, 1960; Sullinger & Kennard, 1966). Самой простой из них является тригональная форма, показанная на рис. 6.2.

### 6.1. Кластеры из икосаэдров

Большое число очень сложных интерметаллических фаз с гексагональной симметрией можно описать в рамках нескольких базовых единиц, образованных из 12- или 13-атомных икосаэдрических кластеров, которые имеют общие атомы и могут взаимно проникать друг в друга (Kreiner & Franzen, 1995; Kreiner & Schapers, 1997). Базовая единица — это кластер  $I_3$ , показанный на рис. 6.3. Отметим, что структурная ось третьего порядка лежит вдоль осей второго порядка структурно объединенных икосаэдров; более неожиданным является почти полное совпадение икосаэдрических осей пятого и второго порядков, перпендикулярных оси третьего порядка этого кластера. Другие структурные единицы, определяемые как строительные блоки в сложных интерметаллических фазах, показаны на рис. 6.4.

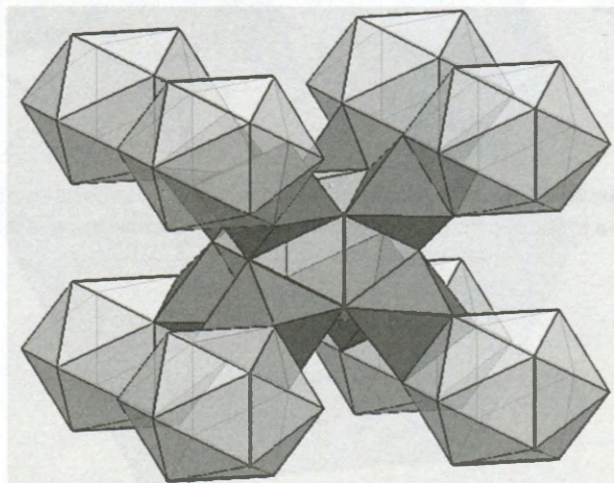


Рис. 6.1. Структура  $\text{MoAl}_{12}$ . Икосаэдры алюминия окружают атомы молибдена, эти икосаэдрические кластеры связаны вдоль направлений  $[111]$  через октаэдры



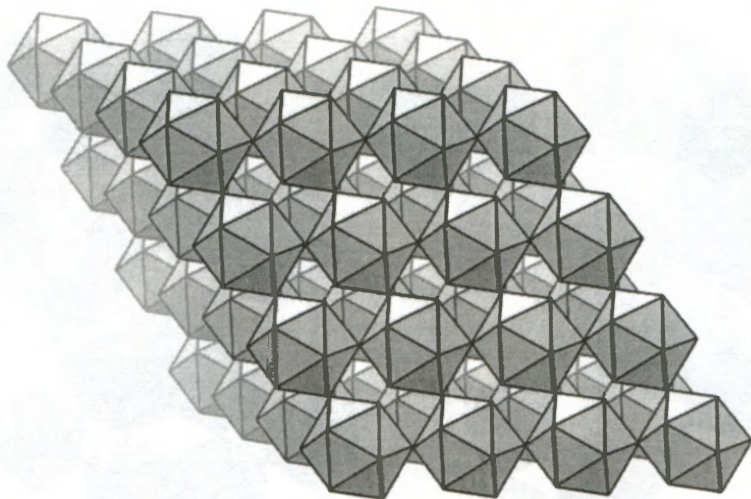


Рис. 6.2. Структура  $\alpha$ -бора. Икосаэдрические кластеры связаны общими атомами и образуют ромбоэдрический кристалл

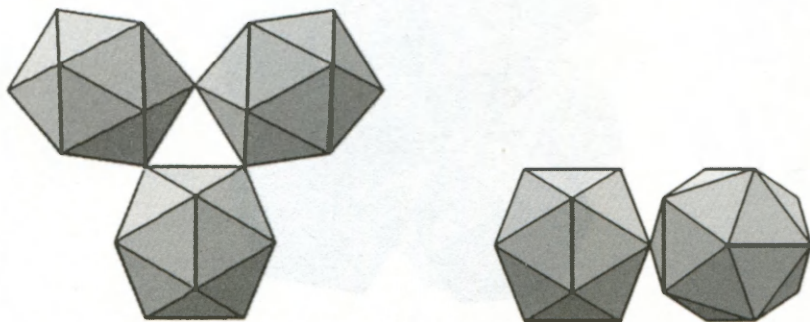
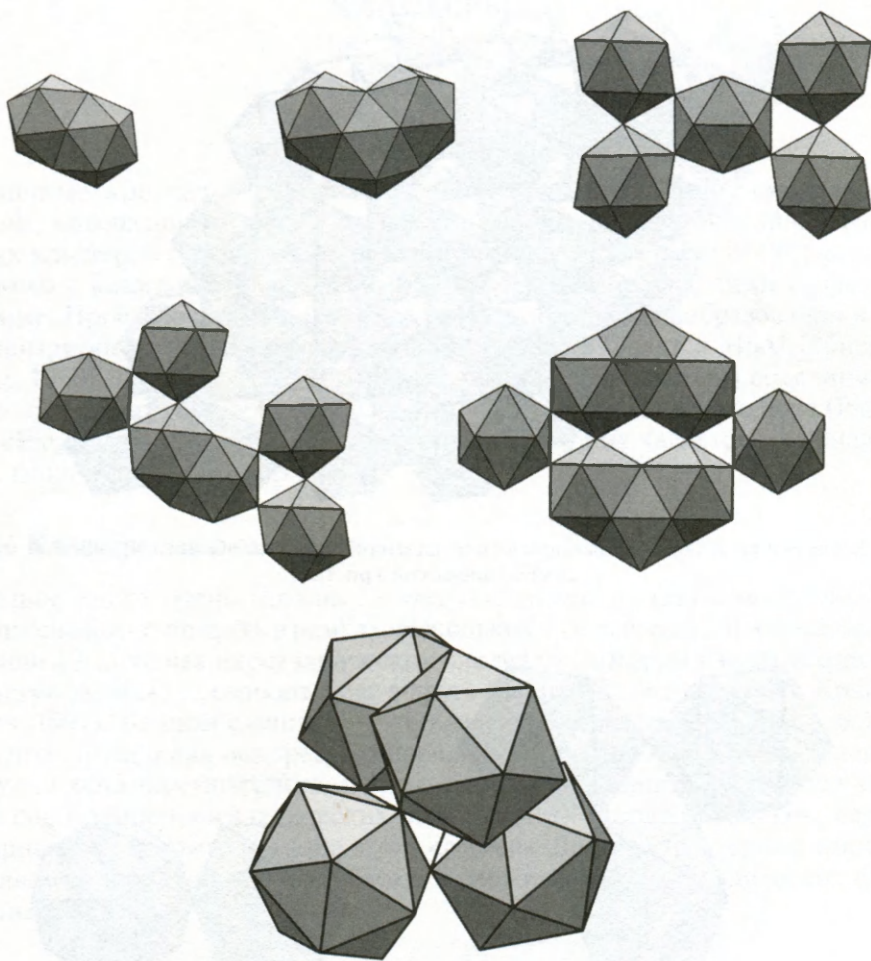


Рис. 6.3. Кластер  $i3$ , вид вдоль оси третьего порядка и перпендикулярно оси третьего порядка

Любопытная тетраэдрическая структурная единица (рис. 6.5), содержащая шесть сдвоенных икосаэдров, соединенных общими атомами, возникает в гигантской структуре  $\text{Cd}_3\text{Cu}_4$ , определенной Самсоном (Samson, 1967a). Добавление еще трех атомов над каждой гранью такой единицы дает дополнительные четыре икосаэдра. Дальнейшую детализацию этой замечательной кристаллической структуры можно найти в работе Крейнера и Франзена (Kreiner & Franzen, 1995), а также в оригинальной статье Самсона.

Атомы серебра и золота могут образовывать 13-атомные икосаэдрические кластеры. Тео и Занг (Teo & Zang, 1991) описали правдоподобный механизм роста последовательно увеличивающихся «кластеров кластеров», приводящий к суперкластеру « $i13$ » (рис. 6.6). Для ясности тринадцатый икосаэдр, в центре, на рисунке не показан. Тридцать два атома, находящиеся в глубине этой струк-



**Рис. 6.4.** Строительные блоки в сложных интерметаллических фазах, найденные Крейнером и Франzenом. В верхней части — 19-атомный «сдвоенный икосаэдр». В нижней — поразительный тетраэдрический «L-модуль». Обратите внимание, что внутренняя вакансия в нем октаэдрическая и что к трем граням модуля могут быть прикреплены полуоктаэдры (с небольшой деформацией)

туры, образуют кластер Маккея. Двенадцать икосаэдров, имеющие общие ребра, формируют интересную геометрическую конфигурацию (рис. 6.7) — кластер в форме икосаэдра с длиной ребра  $\tau^2 = \tau + 1$  от длины ребра составляющих икосаэдров ( $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ ). Двенадцать внутренних вершин образуют меньший икосаэдр с длиной ребра  $\tau^{-1} = \tau - 1$ . Этот тип кластера был описан Хирагой и др. (Hiraga et al., 1985) в связи с предлагаемой ими моделью икосаэдрического AlMn («шехтманит»). Итерационное использование соотношений между большим внешним икосаэдром и 12 икосаэдрами, содержащимися в нем, приводит к иерархической модели икосаэдров, в какой-то степени аналогичной двумерной (2D)-решетке пятиугольников, которая показана на рис. 2.11.



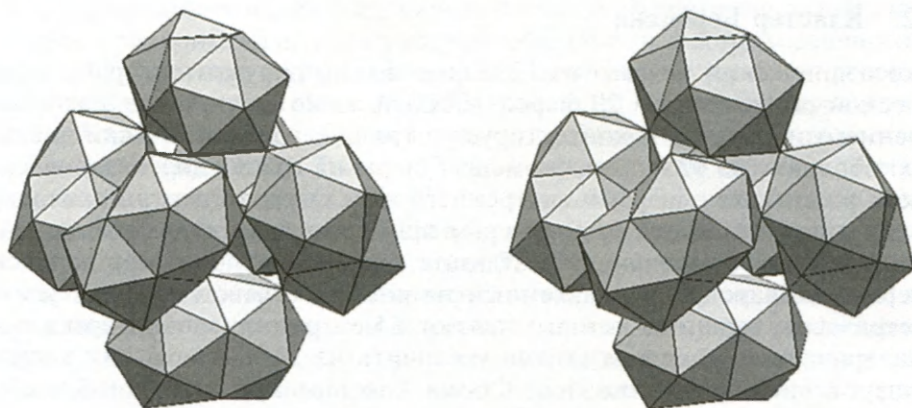


Рис. 6.5. Стереοизображения тетраэдрического кластера, образованного шестью двойными икосаэдрами



Рис. 6.6. Кластер из 12 икосаэдров, связанных общими вершинами



Рис. 6.7. Кластер из 12 икосаэдров, связанных общими ребрами

## 6.2. Кластер Бергмана

Икосаэдрический кластер из 12 шаров можно окружить второй, додекаэдрической оболочкой из 20 шаров, каждый из которых лежит над гранью внутреннего икосаэдра и контактирует с тремя его шарами. Если добавить третью оболочку из 12 шаров, размещая шары на гранях додекаэдрического кластера в контакте с шарами внутреннего икосаэдра, то центры этих шаров образуют еще один икосаэдр, размером примерно в два раза превышающий икосаэдр первой оболочки. В результате появляется политетраэдрический кластер из 44 шаров, представленный на рис. 6.8 соответствующей упаковкой тетраэдров, вершины которых являются центрами шаров. Шары второй, додекаэдрической оболочки можно увеличить на 20 %, чтобы они касались трех шаров внешнего икосаэдра. Форма кластера при этом приближается к ромбическому триаконтаэдру. Такой кластер встречается во многих металлических сплавах. Он известен как *кластер Бергмана* или *триаконтаэдр Полинга* (Bergman et al., 1952, 1957) (рис. 6.9).

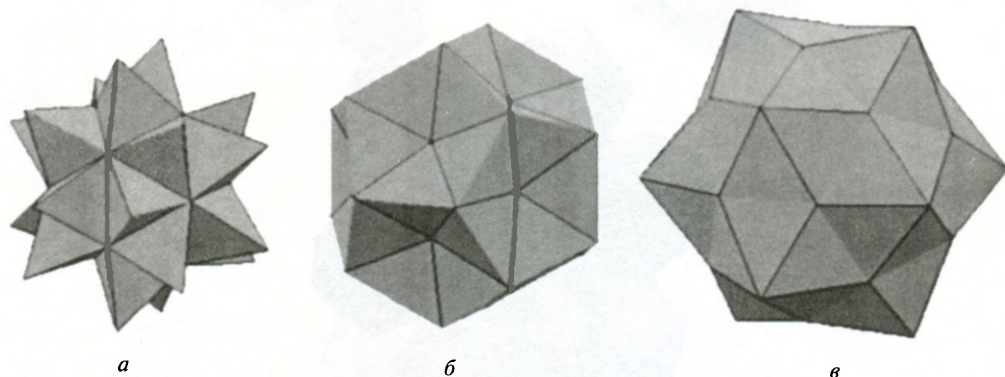


Рис. 6.8. Кластер из 130 тетраэдров, упакованных вокруг центра: (а) правильный тетраэдр на каждой грани центрального икосаэдра; (б) добавлены тетраэдры, образующие вогнутые грани; (в) пятичленные кольца (см. рис. 4.9е), вложенные в каждую из вогнутых граней додекаэдра рис. (б)

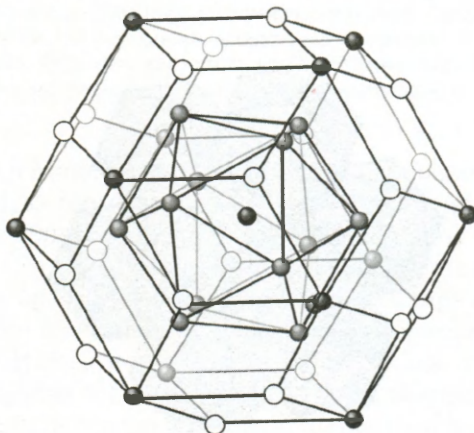
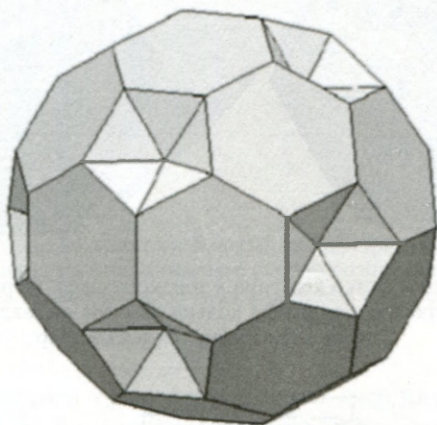


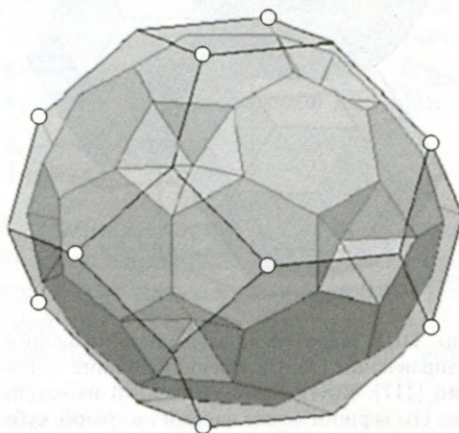
Рис. 6.9. Кластер Бергмана из 45 атомов



Кластер Бергмана может быть окружен еще 60 атомами, по два над каждой из граней триаконтаэдра, образующими оболочку в форме усеченного икосаэдра ( $5.6^2$ ) (т.е. структуру бакибола). До этой стадии кластер представляет собой комплекс Самсона (Samson, 1972) (рис. 6.10). Если конфигурацию ( $5.6^2$ ) слегка деформировать, то все ее вершины могут оказаться на гранях усеченного октаэдра ( $4.6^2$ ) (рис. 6.11). Только 12 из 24 вершин этого октаэдра ( $4.6^2$ ) заселены атомами, как показано на рисунке. Так как усеченный октаэдр является «заполняющим пространство» многогранником, то эти 117-атомные кластеры могут пристраиваться друг к другу, имея 72 общие внешние вершины, с образованием ОЦК-упаковки. Из 72 внешних атомов шестьдесят поделены между двумя кластерами, а остальные 12 поделены между четырьмя кластерами. Поскольку ОЦК-решетка имеет два узла в элементарной ячейке, из этого следует, что число атомов в элементарной ячейке этой идеализированной структуры



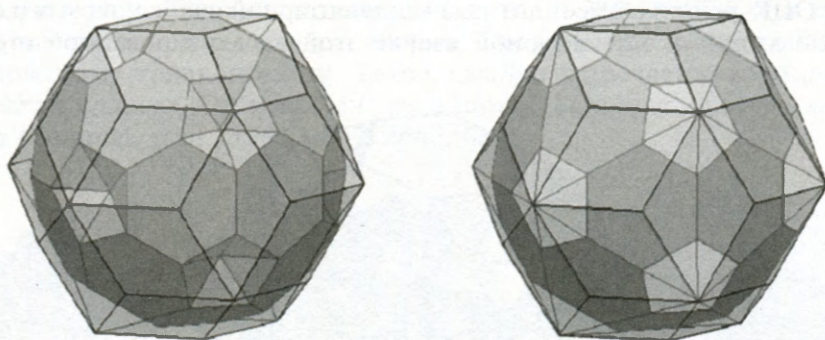
**Рис. 6.10.** Кластер Самсона из 105 атомов. Показана упаковка из 20 усеченных тетраэдров. Размещение атомов в вершинах и центрах усеченных тетраэдров дает кластер Бергмана, окруженный усеченным икосаэдром



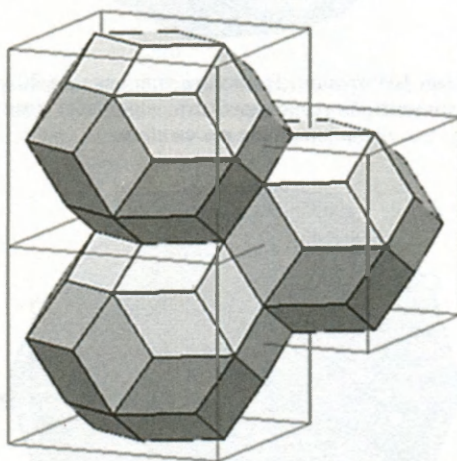
**Рис. 6.11.** Усеченный октаэдр  $4.6^2$  с вписанным многогранником  $5.6^2$

равно  $2 \times (45 + \frac{1}{2} \cdot 60 + \frac{1}{4} \cdot 12) = 156$ . Эта структура, известная как R-фаза, была впервые найдена Бергманом и др. (Bergman et al., 1952; 1957); см. также Одье и др. (Audier et al., 1998).

В слегка отличной метрически, но *топологически* эквивалентной модели R-фазы (Komura et al., 1960; Audier et al., 1988; Romeau & Aragon, 1993) 104-атомные кластеры возникают внутри *триаконтаэдрической оболочки* (рис. 6.12), которая в  $\tau$  раз больше, чем внутренний триаконтаэдр Полинга. Эти 136-атомные кластеры центрированы на ОЦК-решетке (рис. 6.13). Они взаимно проникают друг в друга: восемь вершин маленького триаконтаэдра являются одновременно вершинами соседнего большого триаконтаэдра (вставка VIII).

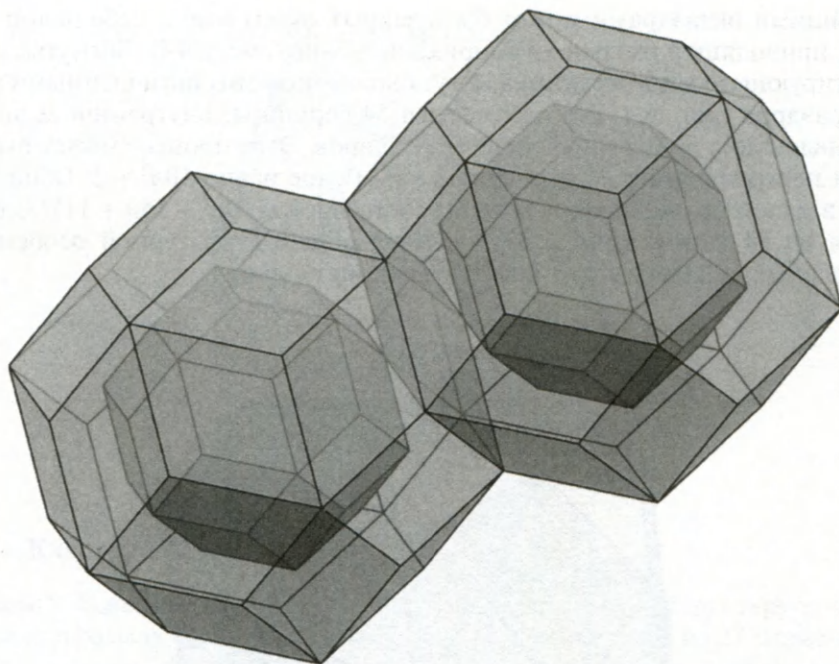


**Рис. 6.12.** Геометрия R-фазы: кластер Самсона в триаконтаэдре. Обратите внимание, что вершины пятого порядка триаконтаэдра завершают кольца из пяти тетраэдров, так что в итоге кластер Самсона превращается в икосаэдр



**Рис. 6.13.** Геометрия R-фазы. ОЦК-решетка из взаимопроникающих триаконтаэдров, соприкасающихся гранями вдоль направлений [100] и имеющих общие «сплюснутые ромбоэдры Ковалевского» вдоль направлений [111]. Внутренний усеченный икосаэдр, показанный на рис. 6.12, слегка искажен, так что 12 из его вершин лежат парами на гранях куба, а восемь из двадцати гексагональных граней лежат внутри сплюснутых ромбоэдров Ковалевского. Внутренние и внешние триаконтаэдры имеют общие вершины — см. вставку VIII





**Вставка VIII.** Два тридцатигранных кластера R-фазы, демонстрирующие «двойникование» вдоль оси третьего порядка. Обращает на себя внимание способ возникновения общих вершин у внутренних и внешних триаконтаэдров (изображение в цвете см. в Приложении)

Представление сложного кристаллического твердого тела в виде атомных кластеров, состоящих из последовательности *вложенных многогранных оболочек* (Chabot et al., 1981), было, по-видимому, впервые использовано Бредли и Джонсом (Bradley & Jones, 1933) для описания  $\gamma$ -латуни. С тех пор оно приобрело решающее значение для понимания того, как могут возникать сложные кристаллические структуры с большими элементарными ячейками. Хирага и др. (Hiraga et al., 1998; 1999) описали разновидности кубических интерметаллических фаз с огромными элементарными ячейками, построенными из больших кластеров, центрированных вокруг кластеров Бергмана.

### 6.3. Икосаэдр Маккея

Как мы видели, 44-атомный кластер Бергмана может быть получен упаковкой тетраэдров вокруг икосаэдра. *Икосаэдр Маккея* получается при упаковке тетраэдров и октаэдров вокруг икосаэдра. А именно, вокруг икосаэдрического кластера из 12 шаров над каждой его гранью могут быть добавлены слои шаров с конфигурацией, очень похожей на плотную кубическую упаковку (Maskau, 1962). Двугранные углы икосаэдра и октаэдра равны  $\theta_{icos} = 138,19^\circ$  и  $\theta_{oct} = 109,47^\circ$  соответственно. Отсюда  $360^\circ - (\theta_{icos} + 2\theta_{oct}) = 2,87^\circ$ . Таким образом, если октаэдры размещены на каждой из плоскостей икосаэдра, угловой зазор между

ближайшими октаэдрами может быть закрыт путем очень небольшой деформации, приводящей их грани в соприкосновение (рис. 6.14). Вогнутые области результирующего многогранника могут быть заполнены пятичленными кольцами тетраэдров (рис. 6.15), и получаются 54 вершины, внутренние и внешние, представляющие 54-атомный кластер из шаров. Этот процесс может быть продолжен неограниченно. Число шаров в  $n$ -м слое равно  $10n^2 + 2$ . Общее число шаров в кластере, включая  $n$ -й слой, составляет  $n(10n^2 + 15n + 11)/3$ . Кластер Маккея из 54 атомов (рис. 6.16) является общей структурной особенностью комплексных сплавов, в том числе квазикристаллов.

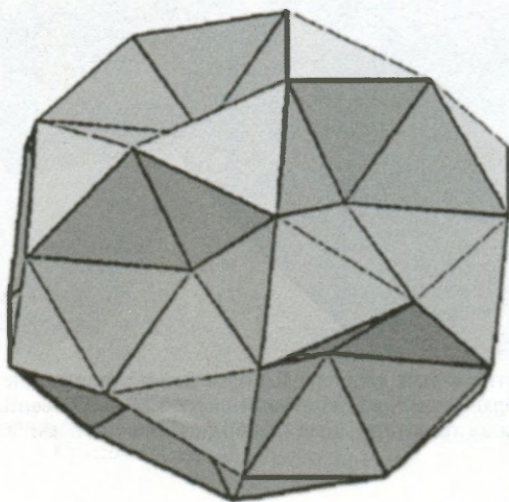


Рис. 6.14. Двадцать октаэдров на гранях икосаэдра

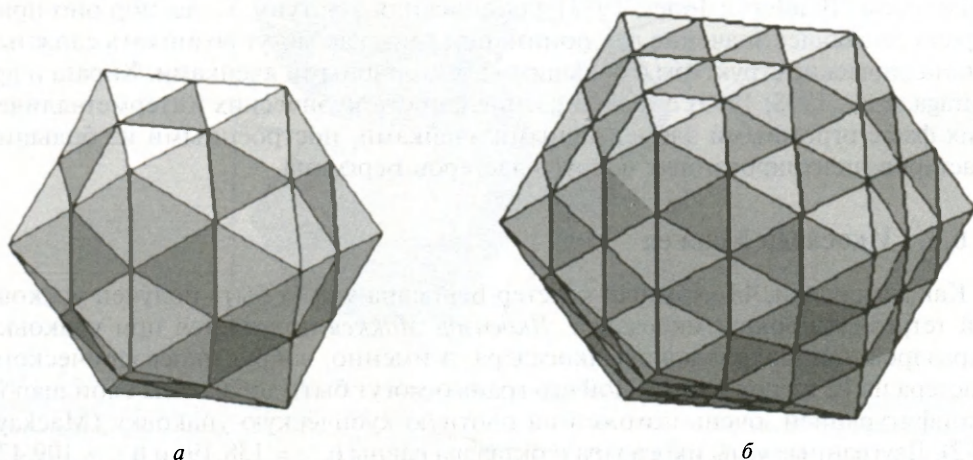


Рис. 6.15. Геометрия икосаэдра Маккея: (а) 20 октаэдров вокруг икосаэдра, дающие икосододекаэдр и 60 тетраэдров, заполняющие вогнутые поверхности конфигурации на рис. 6.14; (б) слои из октаэдров и тетраэдров могут добавляться неограниченно



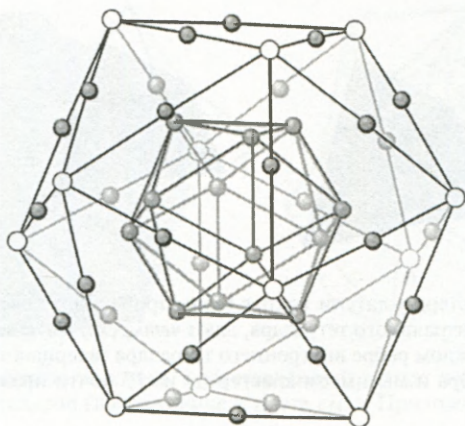


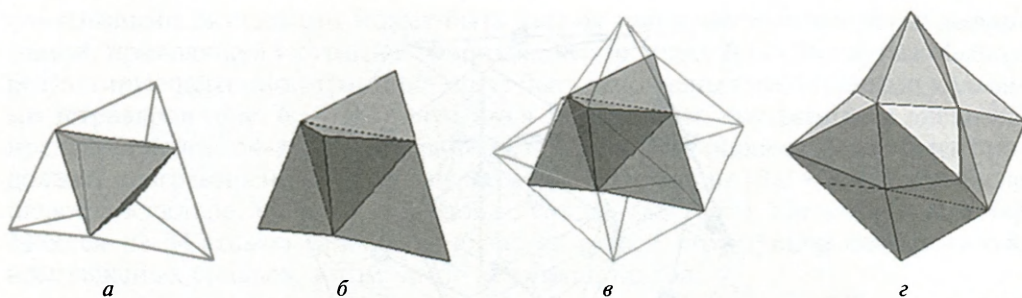
Рис. 6.16. 54-атомный кластер Маккея

#### 6.4. Кластер $\gamma$ -латуни

Бредли и Тьюлис (Bradley & Thewlis, 1926) определили структуру  $\gamma$ -латуни и описали ее в рамках кубической ячейки  $3 \times 3 \times 3$ , построенной из 27 элементарных кубических ячеек ОЦК-решетки. Узлы решетки в вершинах этой ячейки  $3 \times 3 \times 3$  и в центре ее вакантны. Мы получаем структуру с элементарной ячейкой, содержащей  $27 \times 2 - 2 = 52$  позиции. Положения 52 атомов в элементарной ячейке  $\gamma$ -латуни были определены с учетом их сдвига из этих 52 позиций. В своей книге «*Природа химической связи*» Полинг (Pauling, 1960) описывает модель  $\gamma$ -латуни  $3 \times 3 \times 3$  и затем мимоходом роняет загадочное замечание: «структура является икосаэдрической».

Структура действительно является политетраэдрической. Эти 52 позиции в элементарной ячейке представляются как 26-атомные кластеры, центрированные на ОЦК-решетке. Найман и Андерссон (Nyman & Andersson, 1979) описали 26-атомный кластер как упаковку одинаковых шаров (это удобная идеализация, хотя в  $\gamma$ -сплавах присутствуют, конечно, шары (атомы) более чем одного типа). Но если кластер Бергмана — это политетраэдрическая структура, систематически создаваемая вокруг отдельной вершины, кластер  $\gamma$ -латуни берет начало от отдельного тетраэдра.

Разместим четыре шара таким образом, чтобы каждый контактировал с другими. Затем на каждой грани этого тетраэдрического кластера поместим еще по одному шару. Тогда центры и связи образуют «*четырёхлучевую звезду (stella quadrangula)*», построенную из пяти правильных тетраэдров. Шесть следующих шаров, помещенных над ребрами исходного тетраэдра, образуют октаэдрическую оболочку. В переводе на сетку из центров и связей это означает, что мы добавили еще 12 не вполне правильных тетраэдров. Теперь имеется пять тетраэдров вокруг каждого ребра исходного тетраэдра (рис. 6.17). И, наконец, еще 12 шаров завершают кольца из пяти тетраэдров вокруг ребер четырех вторичных тетраэдров (рис. 6.18). Этот 26-атомный кластер более привычно описывается в рамках четырех оболочек при увеличении расстояния от центра: «малень-

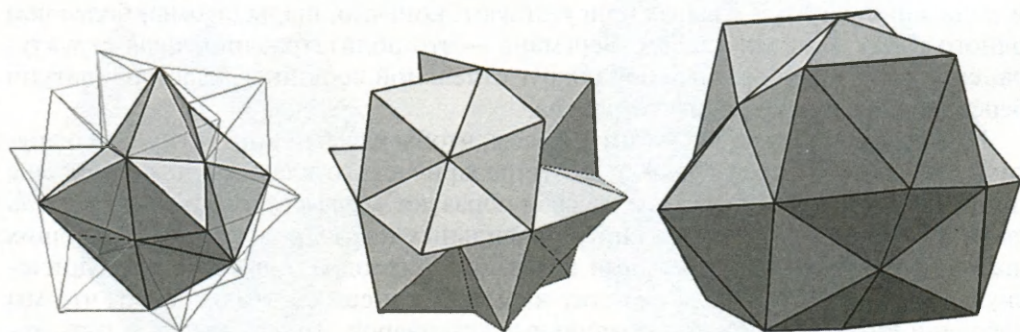


**Рис. 6.17.** Построение кластера  $\gamma$ -латуни вокруг тетраэдрического кластера: (а) четыре тетраэдра, размещенные на гранях центрального тетраэдра, дают *четырехлучевую звезду (stella quadrangula)* (б); (в) еще два тетраэдра на каждом ребре внутреннего тетраэдра завершают кольца из пяти тетраэдров вокруг каждого ребра и мы имеем кластер (г) из 17 почти правильных тетраэдров

кий» тетраэдр, «большой» тетраэдр, октаэдр и кубookтаэдр (с прямоугольными гранями вместо квадратных) (Bradley & Jones, 1933). Кубическая элементарная ячейка  $\gamma$ -сплавов (52 атома) состоит из двух таких кластеров. Такой же кластер может служить в качестве основного строительного блока в гексагональных структурах (Sugiyama et al., 1998; Takakura et al., 1998; 1999).

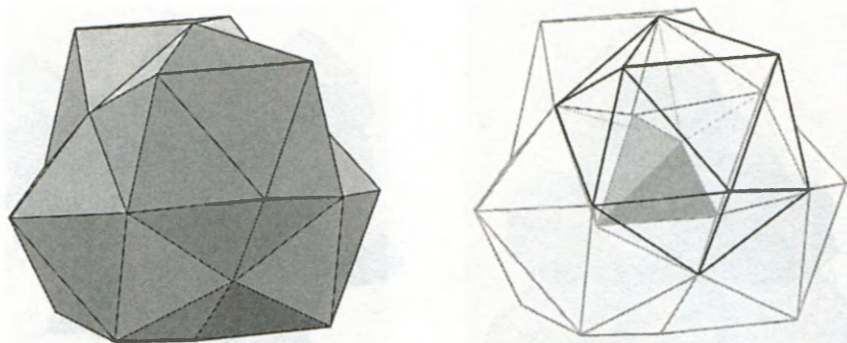
Из рис. 6.17, 6.18 видно, что кластер  $\gamma$ -латуни может быть представлен как упаковка 41 тетраэдра. Добавление еще 16 тетраэдров (без увеличения числа вершин) показывает, что структура представляет собой *четыре взаимопроникающих икосаэдра*, имеющих общий тетраэдрический строительный блок (вставка IX).

Этот кластер может быть еще больше расширен путем размещения трех дополнительных шаров на четырех треугольных гранях кубookтаэдрической оболочки, после чего в кластере оказывается 38 шаров. В  $\gamma$ -сплавах эти 38-атомные кластеры соединяются вдоль осей третьего порядка через общие атомы с образованием структуры, в которой центры кластеров лежат на ОЦК-решетке (Belin & Belin, 2000). Сетка, образованная центрами и связями в пределах 38-атомного кластера, формирует структуру, скорее похожую

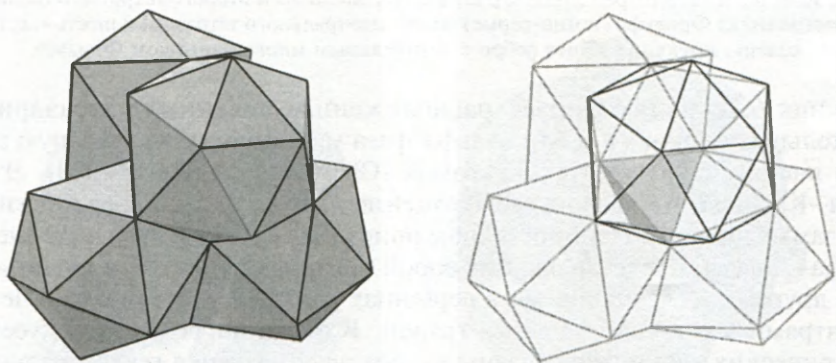


**Рис. 6.18.** Доукомплектование «пятичленных колец» тетраэдров вокруг ребер вторичных тетраэдров приводит к конфигурации из 41 тетраэдра и 26 вершин; еще шестнадцать тетраэдров могут быть размещены на этой конструкции без изменения числа вершин. В результате приходим к модели 26-атомного кластера  $\gamma$ -латуни как *четырех взаимопроникающих икосаэдрических кластеров* (см. вставку IX)





**Вставка IX.** 26-атомный кластер  $\gamma$ -латуни, представленный в виде четырех взаимопроникающих икосаэдров (изображение в цвете см. в Приложении)



**Вставка X.** Кластер Пирса. Четыре икосаэдра на гранях тетраэдра (изображение в цвете см. в Приложении)

на кластер Пирса (Pearce, 1978) — четыре икосаэдра, соединенные гранями, с тетраэдром в центре (вставка X) — с тем лишь исключением, что икосаэдры в этом случае центрированы и, таким образом, не являются в точности «сплюснутыми» икосаэдрами Пирса.

## 6.5. Кластеры из многогранников Фриауфа

Фаза Фриауфа–Лавеса является фазой Франка–Каспера с 12- и 16-координированными атомами. Она может быть представлена в виде упаковки многогранников  $Fd\bar{3}m$ :  $3^3 + 3 \cdot 6^2$  с 16-координированными атомами в центрах и 12-координированными атомами в вершинах усеченных тетраэдров; пары соседних усеченных тетраэдров, имеющих общие гексагональные грани, связаны друг с другом инверсией в центрах шестиугольников.

Центрированные усеченные тетраэдры (многогранники Фриауфа) могут возникать как строительные блоки в гораздо большем количестве сложных структур. Пример тому — 105-атомный кластер (рис. 6.10). Рисунок 6.19 показывает только первые стадии строительства описанной Самсоном чрезвычайно сложной алюминиево-марганцевой  $\beta$ -фазы (Samson, 1965).

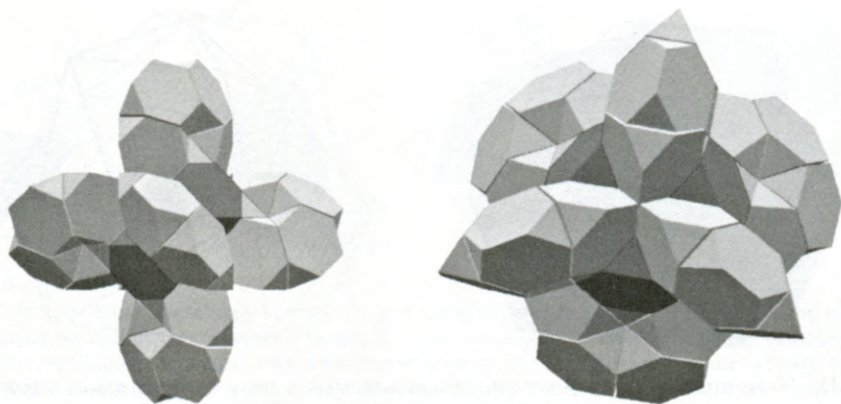


Рис. 6.19. Кластер из многогранников Фриауфа, вид вдоль осей второго и третьего порядков. Четыре многогранника Фриауфа (темно-серые) вокруг центрального тетраэдра и шесть «пятичленных колец», имеющие общее ребро с центральным многогранником Фриауфа

Рисунок 6.20 иллюстрирует расположение усеченных тетраэдрических «строительных блоков» в  $\alpha$ -Mn. Альфа-фаза марганца имеет большую элементарную ячейку, содержащую 58 атомов (Oberteuffer & Ibers, 1970). Это фаза Франка—Каспера, в которой расположение атомов одного сорта оказывается весьма замысловатым. Наипростейшее описание ее структуры в виде элементов Фриауфа—Лавеса, представляющих собой центральный атом, координированный 16 другими — двенадцатью в вершинах усеченного тетраэдра и четырьмя над центрами его гексагональных граней. В  $\alpha$ -Mn пары соседних усеченных тетраэдрических элементов связаны скорее *отражением* в гексагональной или треугольной грани, а не инверсией в центрах гексагональных граней. Если эти элементы размещены в вершинах ОЦК-решетки, то каждый из них может быть связан с восемью другими окружающими его элементами за счет связей через подобные им элементы (четырьмя, как показано на рис. 6.20а, и четырьмя, как показано на рис. 6.20б). Рисунок 6.20в демонстрирует строение элементарной ячейки, а дальнейшее распространение этой конструкции показано на рис. 6.20г.

Таким образом, в каждой кубической элементарной ячейке этой структуры имеется два многогранных элемента «типа I» (те, что находятся в ОЦК-позициях) и восемь «типа II» (те, что образуют связи). Центральные атомы всех элементов — 16-координированные, хотя три из четырех атомов, локализованных за пределами гексагональных граней элементов типа II, *не* являются центрами других элементов, они являются их *вершинами*. Более того, все вершины элементов I типа 12-координированные с координационными оболочками, которые поразительно близки к правильному икосаэдру. Каждый из элементов II типа имеет 9 икосаэдрически координированных вершин и три 14-координированные вершины (Sadoc & Mosseri, 1999). Таким образом, структура становится похожей на структуру тройного сплава, хотя все атомы являются атомами марганца! (Структура  $\beta$ -Mn также очень сложна — см. гл. 6. Почему атомы марганца взаимодействуют друг с другом столь замысловатым образом, остается загадкой...)



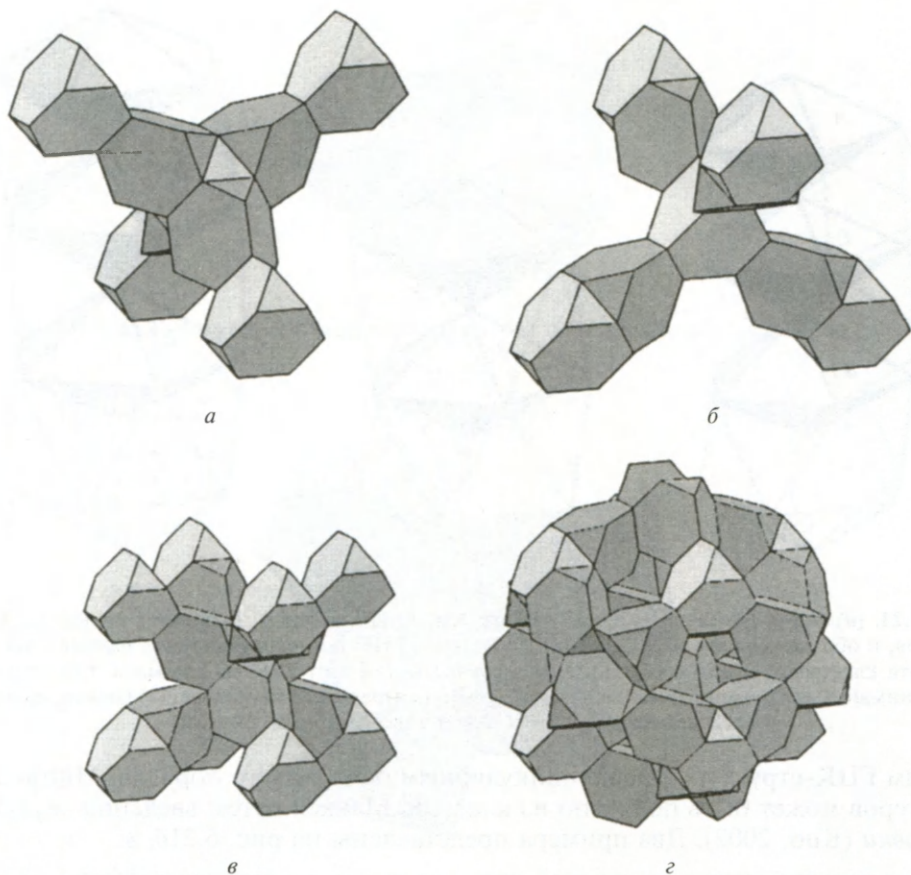


Рис. 6.20. Различные кластеры в структуре  $\alpha$ -Мп, составленные из усеченных тетраэдрических «строительных блоков»

### 6.6. Кластеры из тетраэдров и октаэдров

Гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка состоит из вершин упаковки тетраэдров и октаэдров. Разнообразные часто встречающиеся кластеры могут быть получены путем двойникового небольших частей этого основного расположения тетраэдров и октаэдров. Янг и Андерсон (Yang & Andersson, 1987) разработали обозначения и матричный метод расчета вершин в кластерах этого вида. Выше были описаны икосаэдры Маккея как пример упаковки тетраэдров и октаэдров вокруг икосаэдра. Фактически такая упаковка — это множественное двойникование 20 фрагментов ГЦК-структуры — зеркальные плоскости проходят через центр и ребра икосаэдра. Последовательность упаковки слоев вершин в ГЦК-решетке выглядит следующим образом:  $ABCABC\dots$ , что показано на рис. 6.21а для икосаэдров Маккея. Рисунок соответствует области вокруг оси пятого порядка кластера Маккея из 146 шаров. На нем выделены дельтаэдры (многогранники с треугольными гранями), образованные пятью тетраэдрами вокруг оси пятого порядка. Обозначения  $ABC$  относятся к плос-

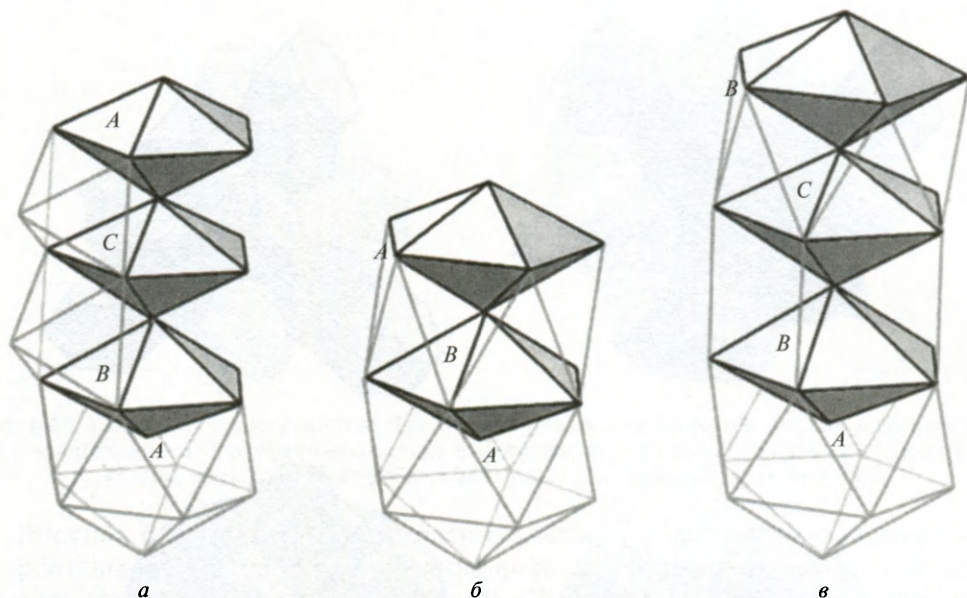


Рис. 6.21. (а) Часть икосаэдра Маккея вокруг оси пятого порядка. Выделены кольца из 5 тетраэдров, и обозначены два из октаэдров. Показанная ГЦК-последовательность наложенных друг на друга кластеров —  $ABCA$ . (б) Последовательность  $ABA$  дает кластер Бергмана. Обращают на себя внимание «пятичленные кольца» вокруг ребер центрального икосаэдра. (в) Скомпонованная последовательность  $ABCB$  дает кластер  $i13$  (см. рис. 6.6)

костям ГЦК-структуры, перпендикулярным оси третьего порядка. Множество кластеров может быть получено из кластера Маккея путем введения *дефектов упаковки* (Куо, 2002). Два примера представлены на рис. 6.21б, в.

## 6.7. Икосаэдры и октаэдры

Удивительно близкое совпадение октаэдров, размещенных на гранях икосаэдра (рис. 6.14), уже было упомянуто в связи с икосаэдром Маккея. То же явление лежит в основе структур, описанных Крейнером и Френзенем (Kreiner & Franzen, 1995) и Крейнером и Шаперсом (Kreiner & Schapers, 1997): видно, как два почти правильных октаэдра возникают в элементе  $i3$  (рис. 6.22). Соответственно элемент  $L$  содержит центральный элемент из пяти октаэдров (рис. 6.23), так что элемент  $L$  может рассматриваться как кластер из пяти октаэдров и четырех икосаэдров (рис. 6.24).

Интересный аспект взаимосвязей между икосаэдром и октаэдром касается структуры квазикристаллов. Аперриодическая решетка из икосаэдров и октаэдров с общими гранями была предложена Одье и Гюйо (Audier & Guyot, 1986) в связи с созданной ими моделью структуры икосаэдрического сплава  $AlMn$ . Центры икосаэдров размещены в четырех вершинах ромбоэдрических ячеек в стандартной 3D-квазирешетке и внутри вытянутых ячеек. Икосаэдры и октаэдры в этом построении плотно прилегают друг к другу, образуя аперриодическую структурную сетку. Одна базовая структура, состоящая из колонок икосаэдров, сдвоенных икосаэдров или пятиугольных дипирамид, лежит в ос-



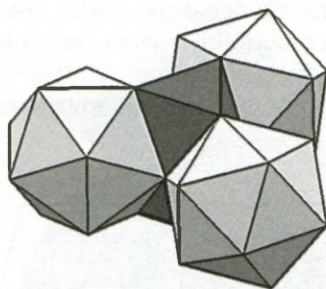


Рис. 6.22. Элемент  $I_3$  в виде кластера из двух октаэдров и трех икосаэдров

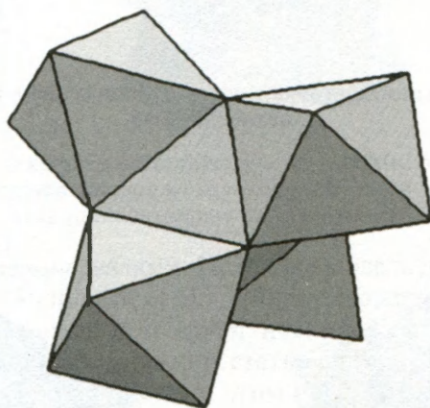


Рис. 6.23. Тетраэдрический кластер из пяти октаэдров. Если четыре внешних тетраэдра центрированы, то это структура «кластера пирохлора»

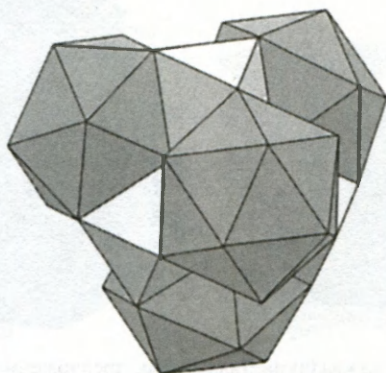
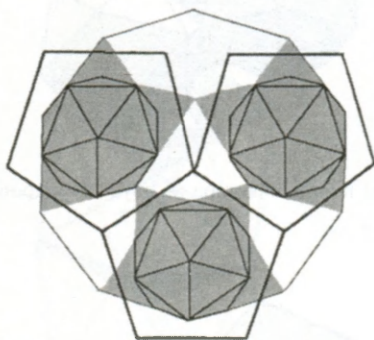
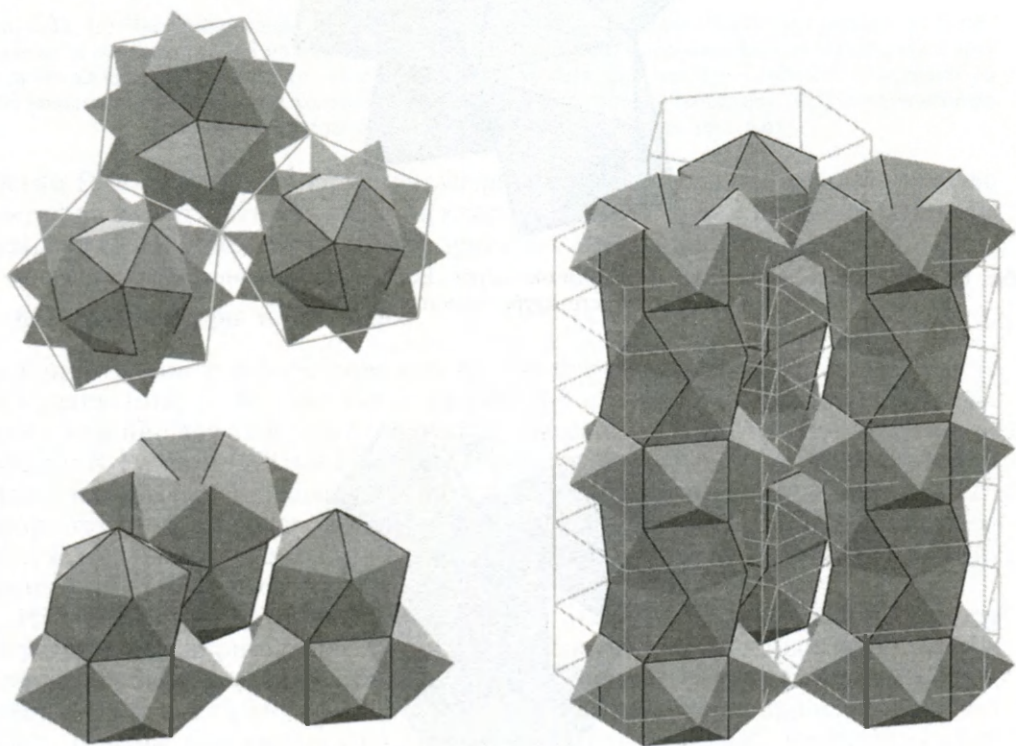


Рис. 6.24. Элемент  $L$  Крейнера и Френзена в виде кластера из пяти октаэдров и четырех икосаэдров

нове нескольких разновидностей декагональных квазикристаллов. Три из этих колонок относятся к декагональной «квазиэлементарной ячейке», как это показано на рис. 6.25 (Lord & Ranganathan, 2001a). 3D-варианты этого рисунка, представленные на рис. 6.26 и 6.27, обнаруживают тот факт, что колонки

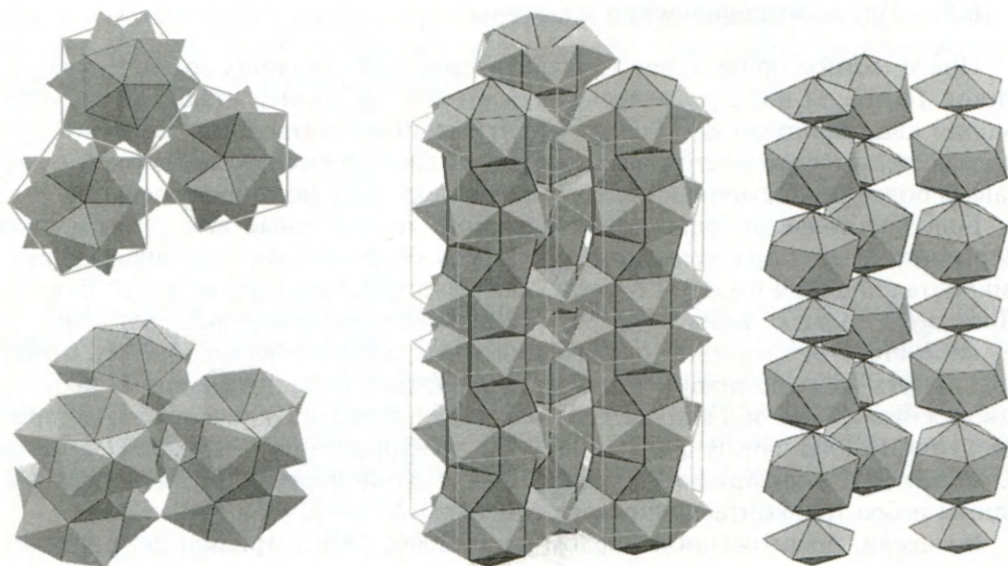


**Рис. 6.25.** Вид вдоль оси десятого порядка типичной квазиэлементарной ячейки декагонального квазикристалла



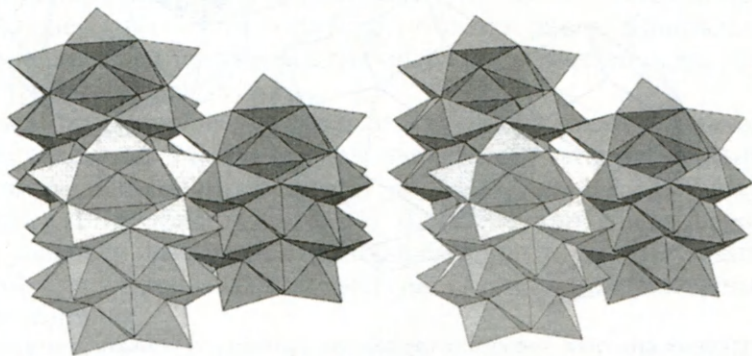
**Рис. 6.26.** Модель декагонального квазикристалла AlCo, предложенная Кокайном и Уидомом (1998) и представленная с помощью «квазиэлементарной ячейки» (Lord & Ranganathan, 2001a). Оказывается, что структура состоит главным образом из колонок «сдвоенных икосаэдров», связанных друг с другом октаэдрическими связями





**Рис. 6.27.** Модель Ли (1995) декагонального квазикристалла AlMn, построенная на основе квазиэлементарной ячейки. Структура состоит из колонок икосэдров и пятиугольных бипирамид, связанных октаэдрическими связями

объединены *октаэдрическими* связями. Исходная модель декагонального AlNiCo типа модели Гуммельт (Steinhardt et al., 1998) содержит только два атомарных слоя в повторяющемся элементе и имеет несколько другую геометрическую интерпретацию. Как было объяснено в статье Лорда и Ранганатана, три маленьких десятиугольника на рис. 6.25 в этом случае могут быть представлены как *башни пятиугольных антипризм*, при условии что большой десятиугольник на рисунке интерпретируется не как «квазиэлементарная ячейка» Стейнхарда и др., а как десятиугольник, уменьшенный в  $\tau^{-1}$  раз. Колонки объединены скорее тетраэдрическими связями, нежели октаэдрическими, как показано на рис. 6.28 (Steurer et al., 1993).



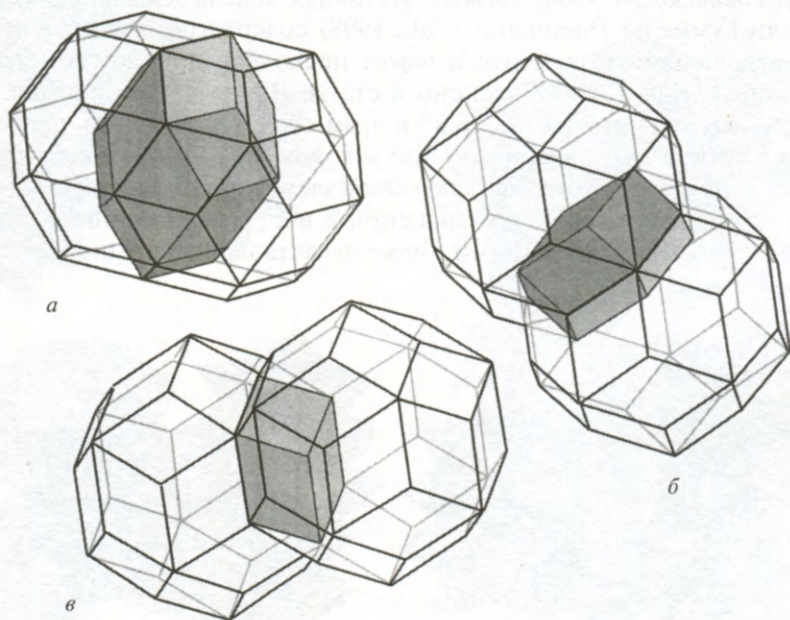
**Рис. 6.28.** Атомы в модели квазиэлементарной ячейки квазикристалла AlNiCo находятся в вершинах структуры из пятиугольных антипризм и тетраэдров (и — опущено на рисунках — в центрах пятиугольников)

## 6.8. Триаконтаэдрические кластеры

Повсеместное присутствие триаконтаэдров с 3D-аналогах ромбических решеток Пенроуза подчеркивалось Маккеем еще на ранней стадии разработки теории квазикристаллов (Маскау, 1987). В этой же статье было отмечено, что модели, основанные на атомных кластерах с икосаэдрической симметрией, будут давать более реалистичный подход, чем модель типа мозаичных решеток.

Большие триаконтаэдрические кластеры, построенные вокруг элементов Бергмана, — это поразительная особенность «R-фазы». Икосаэдрическая квазикристаллическая фаза, «T2-фаза», как известно, структурно к ней близка. Поэтому в попытке понять T2-фазу модельное построение является в значительной степени средством постижения того, как квазипериодичность может возникнуть из комбинации взаимопроникающих триаконтаэдров. В модели, построенной Одье и Гюйо (1988), большие триаконтаэдрические кластеры, идентичные кластеру R-фазы (рис. 6.12), центрированы в вершинах единиц Ковалевского стандартного 3D-покрытия с длиной ребра, в  $\tau^3$  раз большей длины ребра триаконтаэдрического кластера.

В модели, предложенной Лордом и др. (2000; 2001с), триаконтаэдрические кластеры центрированы не в вершинах ромбоэдров Ковалевского  $\tau^3$ , а в позициях *золотого сечения* на ребрах этих ромбоэдров и на длинной диагонали вытянутых единиц. Тогда большие триаконтаэдры проникают друг в друга, как показано на рис. 6.29. Сетка, образованная центрами триаконтаэдров и линия-



**Рис. 6.29.** Различные способы, которыми триаконтаэдры могут проникать друг в друга, образуя общие вершины. Области перекрытия — ромбический икосаэдр (а), ромбический додекаэдр (б) или сплюснутый ромбоэдр (в) в зависимости от того, происходит «двойникование» вдоль оси пятого, второго или третьего порядка. Вдоль оси второго порядка пара триаконтаэдров может соединяться также с образованием общей грани



ми, соединяющими соседние триаконтаэдры вдоль осей второго, третьего и пятого порядка, имеет следующие межцентровые расстояния (для триаконтаэдров с единичной длиной ребра):

Оси	Размер
2'	$2\tau^2$
2	$2\tau$
3	$\tau^2\sqrt{3}$
5	$\gamma = \sqrt{(2 + \tau)}$

Связи такой длины включены в набор типа детского конструктора *Zometool* (Baer, 1970; 1984; Booth, 1992; Hart & Picciotto, 2002), использующий икосаэдрические «шарики», к которым могут быть прикреплены связи вдоль осей второго, третьего и пятого порядков. (Таким образом, этот конструктор является икосаэдрическим аналогом системы «Universal Node» Пирса, основанной на кубической симметрии (Pearce, 1978).) Длины связей в системе *Zometool* равны 1,  $\sqrt{3}$ ,  $\gamma$  и кратным им степеням числа  $\tau$ .

## 6.9. Кристаллоиды

«Идеальный» кристалл обладает трехмерной периодичностью; таким образом, в соответствии с формулировкой, он бесконечен в пространстве. У реальных кристаллов имеются ограничивающие поверхности. Координация на или около поверхности отличается от координации в объеме материала. Расположение атомов или молекул в маленьких кластерах будет отличаться от расположения внутри большого кристалла (Johnson, 2002). За последние годы этой проблеме было посвящено большое число исследований. Алан Маккей предложил термин «кристаллоид» (Maskau, 1975): «Я бы определил кристаллоид следующим образом: кристаллоид — это конфигурация конечного числа идентичных субъединиц, собранных однозначным, регулярным и воспроизводимым способом в кластер, который не является кристаллитом, но соответствует истинному минимуму свободной энергии. Кристаллит — это маленький кристалл, искаженный наличием поверхности, в котором легко распознается та же структура, что и в бесконечной области того же самого материала. Кристаллоиды могут содержать точные или приближенные операции симметрии, не разрешенные в 230 пространственных группах».

Проблема оптимальной упаковки бесконечного числа одинаковых шаров легко формулируется. Максимальная плотность — это очевидный критерий оптимальности, и такой оптимальной упаковкой служит ГЦК-расположение шаров (Kepler, 1619; Hales, 1996; 1997). Для конечного числа шаров принцип плотности упаковки оказывается плохоопределенным; другие кандидаты на оптимизацию — это потенциальная энергия кластера при различных выборах парного потенциала.

Первое строгое и систематическое исследование этой проблемы было проведено Хоаром и Палом (Hoare & Pal, 1971). Они использовали потенциал Леннарда—Джонса самый простой и наиболее часто употребляемый в компьютерном моделировании стандартный потенциал, а именно:  $(\sigma/r)^6 - (\sigma/r)^{12}$ .

Конфигурации с минимальной свободной энергией могут быть *приближенно* описаны как упаковки одинаковых сфер. Преобладают политетраэдрические структуры. Для пяти атомов существуют две стабильные минимальные конфигурации: тригональная бипирамида и квадратная пирамида (половина октаэдра). Последняя обладает меньшей энергией. Это единственный случай неполитетраэдрического кластера Леннарда–Джонса.

Число различных стабильных конфигураций увеличивается с ростом числа атомов  $N$ .

Конфигурации, дающие абсолютные минимумы энергии для  $N = 6, 7, 8$  и 9, представляют собой части спирали Бердийка–Коксетера, построенные соответственно из 3, 4, 5 или 6 тетраэдров. Для  $N = 13$  абсолютный минимум дает центрированный икосаэдр, кубооктаэдрическое расположение метастабильно.

Хоар и Пал исследовали последовательности роста начиная с «затравки» данной симметрии, постепенно добавляя атомы. Например, если начать с 7-атомной пятиугольной бипирамиды, эта симметрия вновь появляется при  $N = 12, 13$  (икосаэдр), 19 (сдвоенный икосаэдр), 24 и 33 (додекаэдр вокруг икосаэдра, как в кластере Бергмана). Начиная с тетраэдра ( $N = 4$ ) вновь получим тетраэдрическую симметрию при  $N = 8$  (*восьмилучевая звезда, stella octangula*, рис. 6.30), 26, 38 и 66.

Хоар и Пал рассмотрели также плотно упакованные структуры — маленькие части кубической плотной упаковки (октаэдры и тетраэдры), измененные действием потенциала. Любопытное явление возникает в случае 8-атомного кластера, образованного октаэдром и тетраэдром на двух смежных гранях. Этот кластер превращается в додекадельтаэдр Бернала (рис. 4.9d).

Многие исследователи внесли свой вклад в совокупность знаний по «маленьким» кластерам, сформированным различными потенциалами. Обширная база данных, теперь доступная в Интернете, — это Кембриджская база данных по кластерам (Cambridge Cluster Data Base). Бирмингемская база данных по кластерам дает информацию о работе бирмингемской группы. Работа Джонатана Доя с соавторами заслуживает отдельного упоминания; см., например, работу Doye & Wales (2002) о политетраэдрическом кластере (полученном действием потенциала, отличного от потенциала Леннарда–Джонса), в которой отмечено возникновение «магических чисел» атомов для особенно устойчивых кластеров (аналогия с «магическими числами» нуклонов, дающих чрезвычайно устойчивые

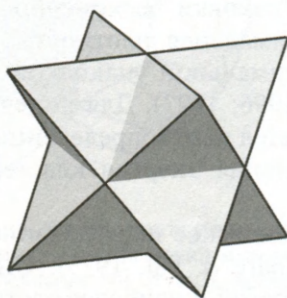


Рис. 6.30. Восьмилучевая звезда (*stella octangula*) Кеплера



изотопы (Pauling, 1965)), и в которой дисклинационные сетки характеризуются шестичленными кольцами. Были также изучены (Doye & Wales, 1996) кластеры молекул фуллерена ( $C_{60}$ ).

Манохаран и др. (Manoharan et al., 2003) получили кластеры из  $N$  одинаковых шаров с характерными формами, весьма отличными от предсказанных исходя из минимизации парных потенциалов, но с плотной конфигурацией для каждой величины  $N$ . Эти кластеры были получены из одинаковых по размеру шарообразных частиц полимеров, налипающих на поверхность жидкой капли; конгломерацию шаров вызывали выпариванием капли. Было показано, что последовательность из форм кластеров, полученная таким образом, соответствует вплоть до  $N = 11$  минимизации второго момента распределения массы, который, кроме несущественного числового фактора, является суммой квадратов расстояний шаров от центра массы кластера. Конфигурации, которые дают кластеры из одинаковых шаров с минимальным вторым моментом, теоретически были получены Слоаном и др. (Sloane et al., 1995) вплоть до  $N = 35$ .

Тип кластеризации, как можно ожидать, зависит от вызвавших ее конкретных условий. Существует целая область возможных парных потенциалов, которые могут быть использованы для моделирования кластеризации. Обзор результатов со сравнениями различных типов кластеризации был дан Атиахом и Сатклиффом (Atijah & Sutcliffe, 2003).

## ГЕЛИКОИДАЛЬНЫЕ И СПИРАЛЕОБРАЗНЫЕ СТРУКТУРЫ

---

*Геликоид* — это трехмерная (3D) кривая (пространственная спираль), которая вьется вокруг кругового цилиндра, сохраняя постоянный угол с направлением оси цилиндра. Логарифмическая (равноугольная) спираль — это плоская (2D) кривая, которая сохраняет постоянный угол с радиусом из фиксированной точки. Геликоид и логарифмическая спираль являются предельными случаями *конхо-спирали* или *конусного геликоида*, который представляет собой кривую на поверхности круглого конуса, полученную проекцией на конус логарифмической спирали, лежащей в плоскости, перпендикулярной оси конуса. Свойство *самоподобия* этих кривых проявляется во всех природных формах, растущих благодаря процессу постоянного приращения. Д'Арси Томпсон (Thompson, 1917; 1996) в своей работе «*О росте и форме*» рассматривал формы морских раковин, рога баранов, коз и антилоп и другие биологические примеры с математической точки зрения. Сокращенное издание 1992 г. не включает интересную главу о *филлотаксисе* (листорасположении), где обсуждается возникновение логарифмических спиралей и чисел Фибоначчи в структуре растений. Менее известна работа Джеймса Белла Петтигрю «*Дизайн в природе*» (Pettigrew, 1908). Впечатляющий обзор спиралей и геликоидов в природе и искусстве представляет собой книга Кука «*Кривые жизни*» (Cook, 1914; 1979). Так называемая «спиральная» лестница — это известный образец творения человеческих рук, имеющий форму геликоида, причем Кук приводит много великолепных примеров. Книга Гайка (Ghyka, 1946; 1977) несколько короче (и намного более причудливо) освещает ту же проблему.

### 7.1. Винтовые оси

Спиральные структуры присутствуют, конечно, во всех кристаллических материалах, пространственная группа симметрии которых содержит преобразование кручения. Самые ранние попытки классификации внутренней структуры кристаллов не признавали того важного факта, что вращение в точечной группе симметрии (кристаллическом классе) может быть проявлением преобразования кручения и что симметрии отражения в точечных группах могут быть результатом скользящего отражения. Винтовые оси имеют исключительное значение в хиральных пространственных группах. В этом случае наблюдается явление энантиоморфизма, когда твердое кристаллическое тело может существовать в двух формах — правосторонней и левосторонней. Рисунок 7.1 иллюстрирует хорошо известный пример  $\beta$ -кварца.

### 7.2. Многогранные геликоиды

Преобразования кручения, связанные с винтовыми осями трехмерно периодических структур, оказываются довольно ограниченного вида, а именно получаются сочетанием переноса вдоль некоторой оси с поворотом вокруг этой



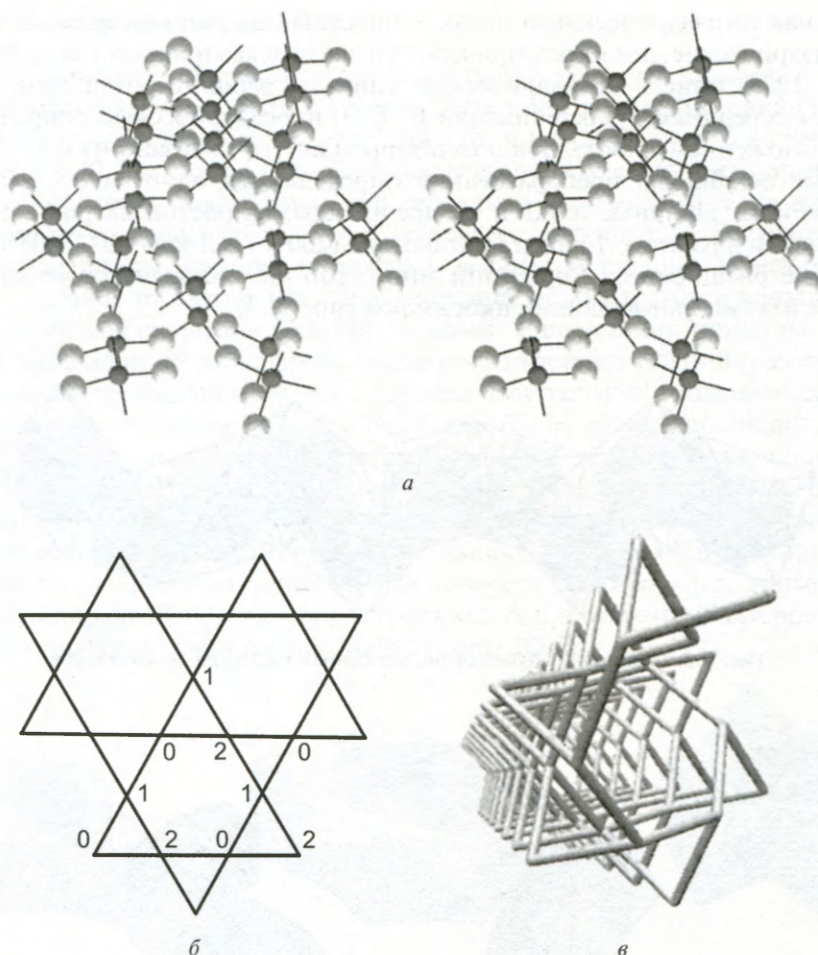


Рис. 7.1. Три способа представления структуры  $\beta$ -кварца. (а) Стереорепрезентация модели из шаров и стержней. Атомы кремния представлены черными шарами, кислорода — белыми; (б) вид вдоль винтовой оси, атомы кислорода не показаны. Цифры, обозначающие вершины, являются координатами  $z$  в единицах  $c/3$ ; (в) каркас из стержней, изображающих связи Si—O—Si. В структуре существуют левосторонние треугольные спирали и правосторонние шестиугольные двойные спирали. Симметрия  $P6_222$ . Энантиоморфная форма имеет, конечно, симметрию  $P6_422$

оси на угол  $2\pi/n$ , где  $n = 2, 3, 4$  и  $6$ . Интересные геометрические структуры могут быть получены за счет более общих преобразований кручения. Примером является спираль Бердийка—Коксетера (В—С), рассмотренная в разд. 4.5. Поворот каждого следующего тетраэдра происходит на угол  $\cos^{-1}(-2/3)$ , т.е. на иррациональную часть  $2\pi$ . Эта структура аperiодическая. Лидин и Андерссон (Lidin & Andersson, 1996) определили *правильную многогранную спираль* как структуру, состоящую из многогранников Платона, имеющих общую грань, и образованную из исходного многогранника путем преобразования кручения. Они перечислили случаи, в которых не возникает стерических препятствий (и, следовательно, нет самопересекающихся структур). В результате получается

уникальная тетраэдрическая спираль (спираль В–С), одна кубическая спираль, две октаэдрические, две икосаэдрические и две додекаэдрические спирали. Пирс (Pearce, 1978) описал октаэдрическую спираль, вершины октаэдров которой являются серединами ребер спирали В–С, и икосаэдрическую спираль, полученную вложением икосаэдров в октаэдры (как это показано на рис. 7.2).

Любые евклидовы преобразования определяются однозначно, если даны четыре некомпланарные точки и четыре их образа; простой матричный подход можно найти в работах Лорда и Ранганатана (2001b) и Лорда (2002). Интересны различные расширения концепции многогранной спирали, такие как витые колонки взаимопроникающих икосаэдров (рис. 7.3).

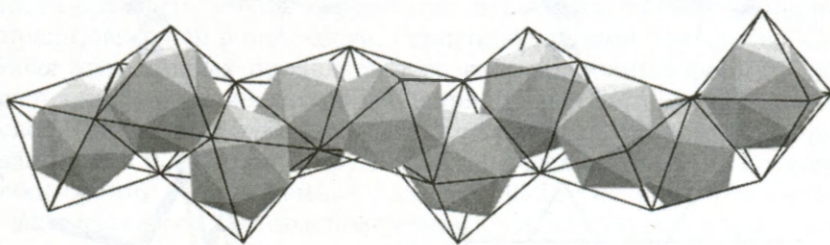
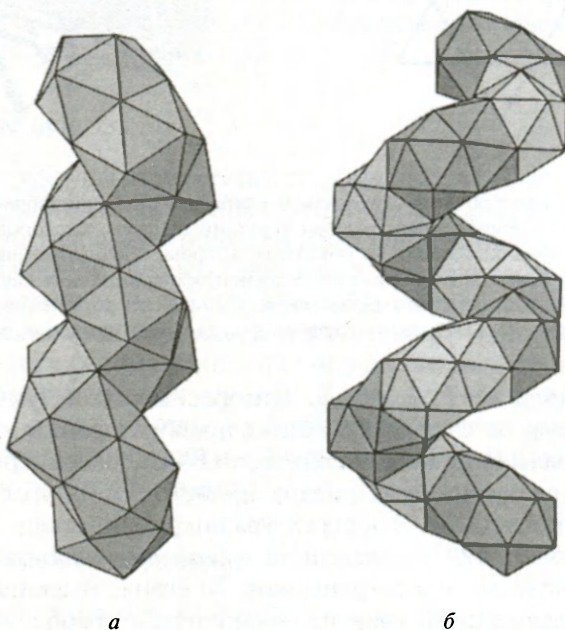


Рис. 7.2. Спираль из икосаэдров, вписанная в спираль из октаэдров



а

б

Рис. 7.3. (а) Спираль из взаимопроникающих икосаэдров; (б) спираль, полученная из двоянного икосаэдра при винтовой трансформации пятого порядка



### 7.3. Кольца многогранников

Среди структур, состоящих из правильных многогранников с общими гранями, которые могут быть получены путем единственного евклидова преобразования, представляют интерес даже те, у которых имеются стерические препятствия. В частности, в некоторых случаях, когда порождающее преобразование является поворотным или зеркально-поворотным, а не винтовым, угол поворота становится близким к  $2\pi/n$  для целого числа  $n$ . Тогда небольшая деформация многогранника порождает замкнутое кольцо. Наипростейшие случаи — кольцо из пяти тетраэдров, имеющих общие грани, и кольцо из трех додекаэдров, сочлененных общими гранями. Дальнейшие примеры даны на рис. 7.4. Кольцо из 20 тетраэдров образуется из треугольной бипирамиды путем зеркально-поворотной оси десятого порядка. Внутренность кольца имеет форму пятиугольной антипризмы. Двугранные углы  $\theta$  и  $\theta_T$  пятиугольной антипризмы и тетраэдра удовлетворяют условию  $\theta + 3\theta_T = 349,8^\circ$ , таким образом, согласование является почти идеальным. Для кольца из 24 тетраэдров рассогласование еще меньше;  $\theta + 3\theta_T = 359,2^\circ$ . Для кольца из девяти правильных икосаэдров недостающий угол между гранями всего лишь  $1,8^\circ$ . Кольцо из 96 «почти правильных» тетраэдров, полученное путем поворота 16-го порядка, примененного к отрезку спирали В–С из шести тетраэдров, было открыто Уолтером (Walter, 2000); оно обсуждается в работе Лорда (Lord, 2002).

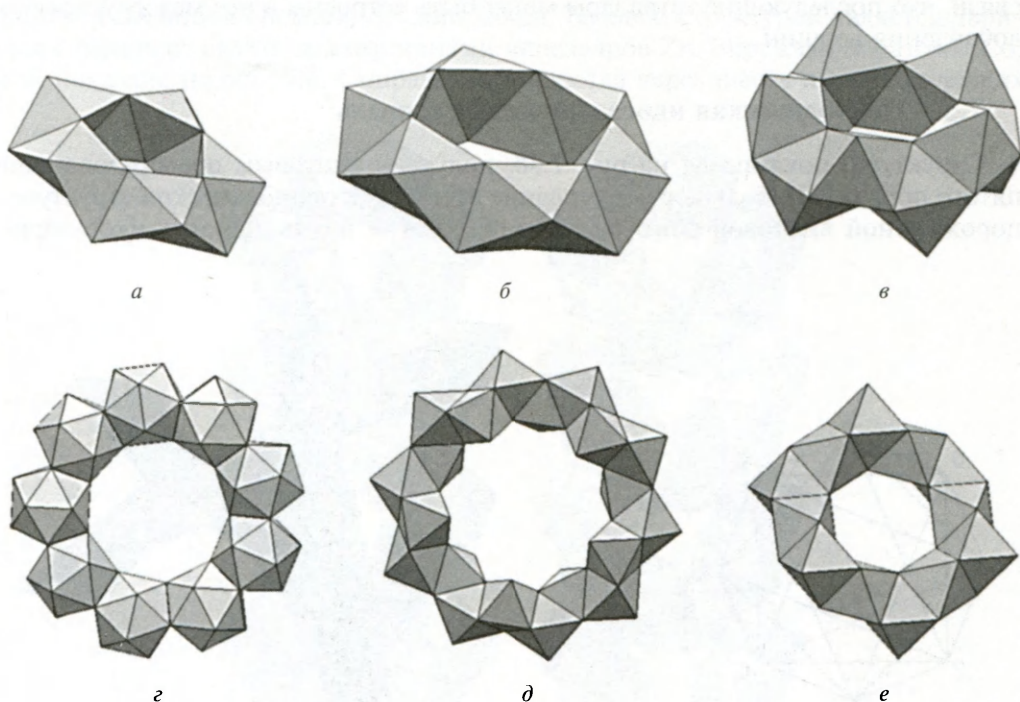


Рис. 7.4. Примеры кольцевых структур, образованных из почти правильных многогранников: кольца из (а) 20 тетраэдров, (б) 24 тетраэдров и (в) 10 октаэдров, полученные за счет поворотов с отражением; (г) кольцо из 9 икосаэдров, полученное поворотом; (д) кольцо из 20 октаэдров и (е) кольцо из 12 октаэдров. В последнем примере октаэдры являются правильными

### 7.4. Периодические тетраспирали

Спираль В–С является аperiodической, т.е. она не имеет *трансляционной симметрии*, поскольку трансформация кручения, ее порождающая, имеет угол поворота  $\theta$ , с  $\cos(\theta) = -2/3$ , который является иррациональной частью полного поворота. Небольшое кручение структуры может породить периодически повторяющуюся колонку из очень слабо искаженных тетраэдров. Рациональными приближениями к  $\cos^{-1}(-2/3)/360^\circ$  являются  $3/8$ ,  $4/11$ ,  $11/30$  и т.д. Например, угол  $8\theta \sim 1062,4^\circ$  близок к  $3 \times 360^\circ = 1080^\circ$ , так что периодическая структура с 8 тетраэдрами в периоде получается за счет дополнительного кручения примерно на  $2,2^\circ$  на тетраэдр. Рисунок 7.5 показывает вид вдоль оси. Дальнейшая деформация за счет смещения нечетных вершин, пронумерованных на рисунке, немного ближе к оси, приводит к тетраспиралям с таким свойством, что три из них, направленные вдоль трех ортогональных осей, могут контактировать гранями (рис. 7.6). Таким образом может быть получена упаковка стержней (показанного на рис. 4.15в типа), в которой стержни — тетраспирали, а не цилиндры.

Анализ структуры  $\beta$ -Mn выявил, что атомы марганца лежат в вершинах этой замечательной структуры (Nyman et al., 1991). Если рассматривать ее как упаковку шаров, то шары оказываются двух размеров, и, таким образом,  $\beta$ -Mn может считаться бинарным сплавом, хотя оба типа атомов относятся к марганцу! На рис. 7.7 приведено стереоизображение этой структуры. Заметим в этой связи, что последующие тетраэдры могут быть встроены в нее между углов без добавления вершин.

### 7.5. Периодическая икосаэдрическая спираль

Структура, показанная на рис. 7.3б, получена винтовым преобразованием пятого порядка. Небольшое скручивание приведет к периодической структуре, порожденной винтовой осью шестого порядка — шесть двойных икосаэдри-

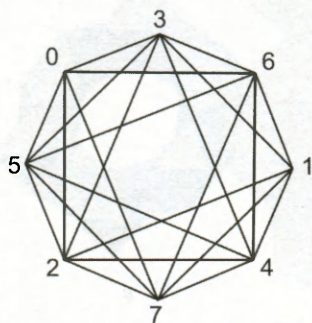


Рис. 7.5. Периодическая тетраэдрическая спираль. Цифрами обозначена координата  $z$

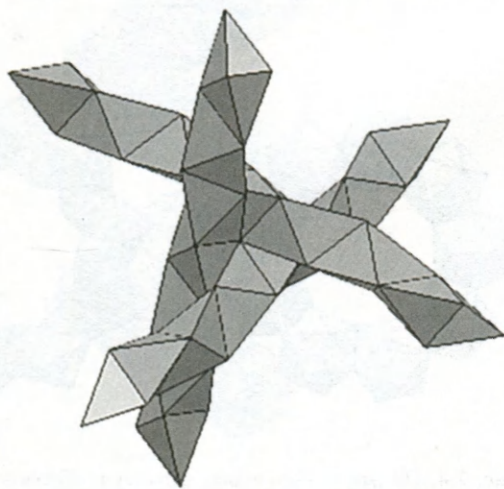


Рис. 7.6. Три взаимно перпендикулярные тетраэдрические спирали, связанные через грани



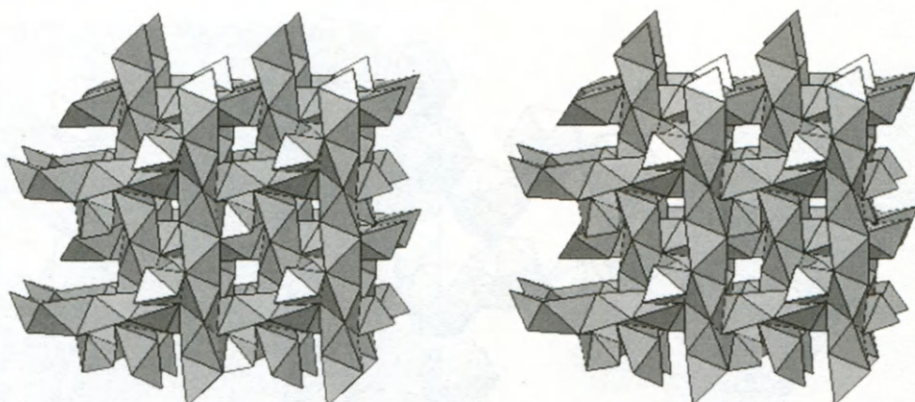


Рис. 7.7. Структура  $\beta$ -Mn

ческих единиц на период. Вершины этой структуры, включая точки в центрах икосаэдров, определяют две взаимопроникающие структуры; периодическую спираль из (невзаимопроникающих) икосаэдров, соединенных общими вершинами, и периодическую спираль из (невзаимопроникающих) икосаэдров, соединенных общими гранями. Таким образом, структура очень близка к описанию крайне сложной фазы кобальт—цинк, проанализированной и описанной Бостромом и Лидиным (Boström & Lidin, 2002). Базовой структурой является двойная спираль из связанных вершинами икосаэдров Zn, окружающих атомы Co, как показано на рис. 7.8. Спирали повторяются через шесть икосаэдрических

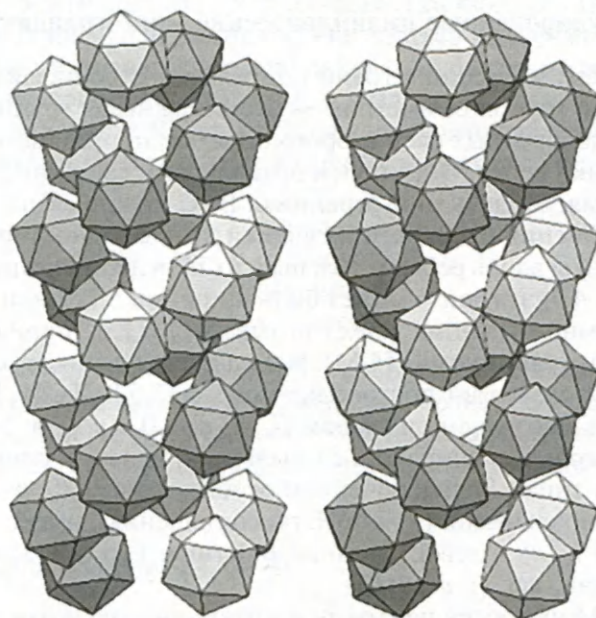
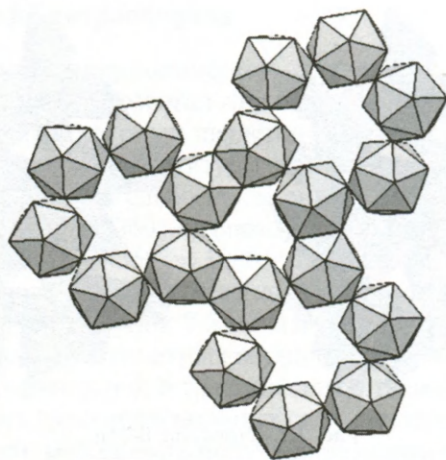


Рис. 7.8. Стереопара изображений, показывающих двойную спираль из икосаэдров в  $\delta$ - $\text{Co}_2\text{Zn}_{15}$  (Boström & Lidin, 2002)



**Рис. 7.9.** Вид вдоль винтовой оси шестого порядка, показывающий, как упаковываются спирали благодаря обобществлению граней

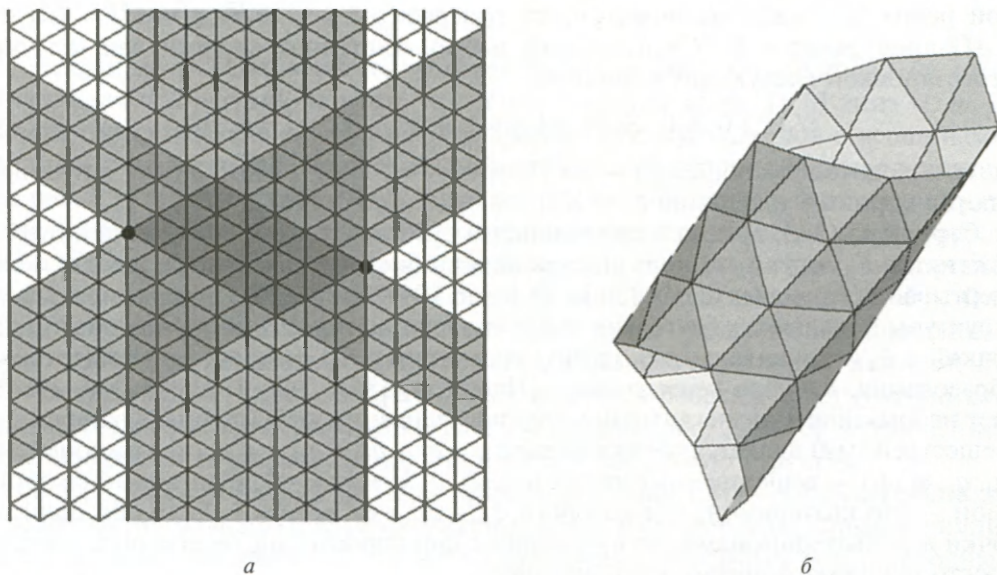
единиц. Эти двойные спиральные структуры упакованы вместе за счет общих граней, как показано на рис. 7.9, что дает кристаллическую фазу с симметрией  $P6_2$ . Эти икосаэдры практически являются идеально правильными. Значительно менее правильными оказываются соединенные гранями икосаэдры, составляющие спирали, проникающие в те, что показаны на рисунке; они получены за счет связей, объединяющих последовательные пары икосаэдров.

### 7.6. Триангулированные цилиндрические многогранники

Вершины, ребра и внешние грани спирали В—С составляют бесконечный многогранник. Ее группа симметрии — это стержневая группа, состоящая из винтовой оси и поворотных осей второго порядка, проходящих через вершины и серединные точки ребер. Она «почти правильная»: вершинно-транзитивная и гранетранзитивная. Модель многогранника В—С можно сделать из лент, вырезанных из  $3^6$ -разбиения плоскости на ячейки в виде равносторонних треугольников, сгибая ленты вдоль ребер и склеивая их противоположные стороны. Как показано на рис. 4.7, эта лента может быть шириной в 1, 2 или 3 треугольника. Соответственно многогранник может называться «(1,2,3)-триангулированным спиральным многогранником» (ТСМ). Немедленно возникает возможное обобщение: рис. 7.10 показывает построение модели (3,5,8) ТСМ. В общем случае, ТСМ может быть обозначен символом  $(l, m, n)$  с  $0 \leq l \leq m \leq n = l + m$ . Ребра образуют многоугольные спирали,  $l$  спиралей « $\{l\}$  типа»,  $m$  спиралей « $\{m\}$  типа» и  $n$  спиралей « $\{n\}$  типа». За исключением особых случаев  $(0, m, m)$  и  $(m, m, 2m)$ , ТСМ являются хиральными:  $(l, m, n)R$ , по соглашению, имеет правосторонние спирали типа  $\{l\}$  и  $\{n\}$  и левосторонние  $\{m\}$  типа. Его зеркальный образ обозначается, конечно, как  $(l, m, n)L$ .

Вершины ТСМ являются центрами плотной упаковки одинаковых сфер на цилиндрической поверхности. Метрические свойства этих цилиндрических упаковок определяются целыми числами  $(l, m, n)$  (Erickson, 1973; Sadoc &





**Рис. 7.10.** Построение ТСМ (3, 5, 8). (а) Может быть выбрана любая из трех полос, обозначенных серой штриховкой, и ее два противоположных края отождествлены так, чтобы два черных пятна совпали; (б) часть полученного бесконечного многогранника

Rivier, 1999b; Lord, 2002). Цилиндрические конфигурации плотноупакованных субъединиц наблюдаются в тонкой структуре различных биологических систем — в вирусах, жгутиках и микротрубочках (Erickson, 1973). В макроскопическом масштабе спиральное расположение листьев на стеблях растений также может быть понято в рамках плотной упаковки субъединиц на цилиндре (van Iterson, 1970). Мы вернемся к этой теме в разд. 7.9.

Садок и Ривьер (Sadoc & Rivier, 1999b) идентифицировали несколько хорошо известных спиралей, существующих в структуре белка, со спиральями типа  $\{1\}$  в ТСМ типа  $(1, m, m + 1)$ :

- $m = 2$ : спираль  $3_{10}$ ,
- $m = 3$ :  $\alpha$ -спираль,
- $m = 4$ :  $\pi$ -спираль,
- $m = 5$ :  $\gamma$ -спираль;

см., например, работу Ленингера и др. (Lehninger et al., 1993) по структуре и номенклатуре соответствующих конфигураций белков. В этих моделях многоугольная спираль типа  $\{1\}$  представляет собой полипептидную цепь. Все другие ребра ТСМ соответствуют водородным связям, ответственным за спиральную конфигурацию.

## 7.7. Спирали и политоп $\{3, 3, 5\}$

Как уже было упомянуто в разд. 3, 4D-политоп  $\{3, 3, 5\}$  состоит из 600 правильных тетраэдров. По пять тетраэдров вокруг каждого ребра и по двадцать — вокруг каждой вершины. Все 120 вершин политопа  $\{3, 3, 5\}$  с дли-

ной ребра  $1/\tau$  лежат на поверхности гиперболы  $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = 1$ , т.е. в 3D-пространстве  $S_3$ . Стандартный набор координат вершин дан четной перестановкой следующих координат:

$$1/2(\pm 2 \ 0 \ 0 \ 0), S(\pm 1 \ \pm 1 \ \pm 1 \ \pm 1) \text{ и } 1/2(\pm \tau \ \pm 1 \ \pm \sigma \ 0), \quad (7.1)$$

где  $\tau$  — золотое число,  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  и  $\sigma = -\tau^{-1} = (1 - \sqrt{5})/2$  (т.е.  $\tau$  и  $\sigma$  являются корнями уравнения  $\lambda^2 - \lambda - 1 = 0$ ) (Coxeter, 1963).

Структура  $\{3, 3, 5\}$  богата спиральными субструктурами, которые при отображении в  $E_3$  могут быть полезны для описания структуры белка и механизмов свертывания белковых цепей (Sadoc & River, 1999; Sadoc, 2001). Эти спиральные структуры появляются благодаря тому, что группа изометрий с фиксированной точкой в  $E_4$  (и, эквивалентно, группа изометрий в  $S_3$ ) содержит винтовые преобразования. Алгебра *кватернионов* (Hamilton, 1853; Tait, 1873; Du Val, 1964) дает необыкновенно элегантный метод исследования этой группы. Кватернион (вещественный) является объектом вида  $q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$ , где компоненты  $(q_0, q_1, q_2, q_3)$  — вещественные числа, а  $i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$ . Единичный кватернион — это кватернион, для которого  $q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1$ . Если обозначить точки в  $E_4$  кватернионами, то изометрии с фиксированной точкой получаются просто преобразованиями кватернионов:

$$x \rightarrow \pm pxq, \quad (7.2)$$

где  $p$  и  $q$  — единичные кватернионы. Особый интерес представляет *левое смещение Клиффорда*  $x \rightarrow px$ . Полагая  $p = \exp(\lambda r)$ , где  $r$  — «чистый» кватернион ( $r_0 = 0$ ), а  $\lambda$  — параметр, меняющийся от 0 до  $2\pi$ , получаем, что смещения  $x \rightarrow px$  порождают большую окружность пространства  $S_3$  для каждой точки  $x$  из  $S_3$ . Совокупность всех этих окружностей составляет *левое расслоение Хопфа* пространства  $S_3$ . Правое смещение Клиффорда и правое расслоение Хопфа определяются подобным же образом. Любые две отдельные окружности из расслоения Хопфа не пересекаются и сцеплены друг с другом.

Для группы симметрии политопа  $\{3, 3, 5\}$ , порядок которой равен 14 400 (Sadoc & Mosseri, 1999), кватернионы в уравнении (7.2) имеют компоненты из набора, представленного в уравнении (7.1). Они связаны дискретными смещениями Клиффорда порядка 10, 6 и 4 (соответствующие винтовым осям  $10_1$ ,  $6_1$  и  $4_1$ ). Садок (Sadoc, 2001) изучил геометрию политопа  $\{3, 3, 5\}$ , проявление в нем этих особых симметрий и их комбинаций и указал на ее связь со структурами в  $E_3$ , похожими на белковые структуры.

Тринадцать вершин, получаемых из заданной вершины  $x$  операцией симметрии  $x \rightarrow pxq$  с  $p$  порядка 10 и  $q$  порядка 6, являются вершинами многоугольной спирали Коксетера, каждые четыре последовательные вершины которого являются вершинами одной тетраэдрической ячейки политопа  $\{3, 3, 5\}$ . Таким образом, мы имеем структуру В—С, представляющую собой замкнутую цепь из 30 объединенных по граням правильных тетраэдров (Coxeter, 1985). Более того, каждая из этих структур В—С делит свои спирали типа  $\{3\}$  с тремя другими, определяя подструктуру политопа, которая может быть представлена в  $E_3$  (с помощью проекции или развертывания) как три тетраспираль, закручивающиеся вокруг центральной тетраспираль (как показано на рис. 4.8), т.е. структуру, довольно точно соответствующую конформации  $\alpha$ -спиралей в структуре коллагена (Sadoc & Rivier, 1999; см. также Lord & Ranganathan, 2001b).



## 7.8. Нанотрубки

Дуальным к ТСМ является разбиение  $6^3$  поверхности цилиндра на шестиугольники. Другими словами, когда  $m + n$  кратно трем, ТСМ типа  $(l, m, n)$  можно преобразовать в сетку *равносторонних* шестиугольников с вершинами, лежащими на цилиндре, просто изымая одну из трех вершин. Пример приведен на рис. 7.11. Таким образом, топологические и метрические свойства триангулированных спиральных многогранников тесно связаны со свойствами нанотрубок. Углеродные нанотрубки являются, по существу, слоями графита, свернутыми в форме цилиндра (Iijima, 1999; Hamada et al., 1992; Tanaka et al., 2000). Они могут состоять из одного или нескольких слоев. Типы бездефектных одностенных нанотрубок могут быть классифицированы с помощью пары целых чисел  $\{M, N\}$ , соответствующих числам спиралей из связанных ребрами шестиугольников, завивающихся вокруг нанотрубки влево и вправо (рис. 7.12). За исключением типов «кресло» и «зигзаг», нанотрубки имеют хиральную структуру.

В гл. 2 мы обсуждали наличие дефектов в виде пяти- и семиугольников среди шестиугольных колец в графитовых слоях и фуллеренах, а также влияние этих дефектов на кривизну. Те же рассуждения применимы и к углеродным нанотрубкам. Простой пример — закрытие открытого конца цилиндрической структуры «половиной фуллерена» (крышкой, содержащей шесть пятиугольных колец). Пяти- и семиугольники, расположенные в равных количествах вдоль длины нанотрубки, не будут влиять на топологию цилиндра, но могут вызвать изменение радиуса цилиндра вдоль его длины (Lord, 2002) и его изогнутость (т. е. положительную гауссову кривизну на одной стороне, компенсированную отрицательной гауссовой кривизной на противоположной стороне). Терронес и Терронес (Terrones & Terrones, 2003) изучили влияние на кривизну пяти-, семи- и восьмиугольных дефектов в графитовых слоях и смоделировали множество гипотетических структур, например тороидальную конфигурацию из 240 атомов углерода, а также спиралевидно изогнутые трубки. Эти последние

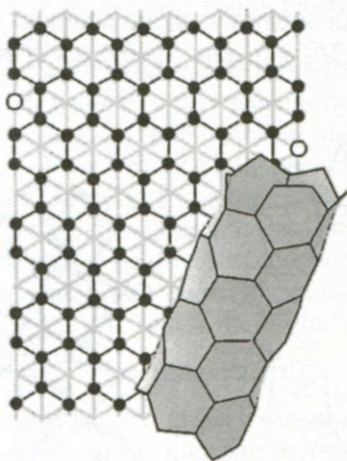


Рис. 7.11. Построение цилиндрической сетки из шестиугольников как одна из возможных моделей для геометрии нанотрубки

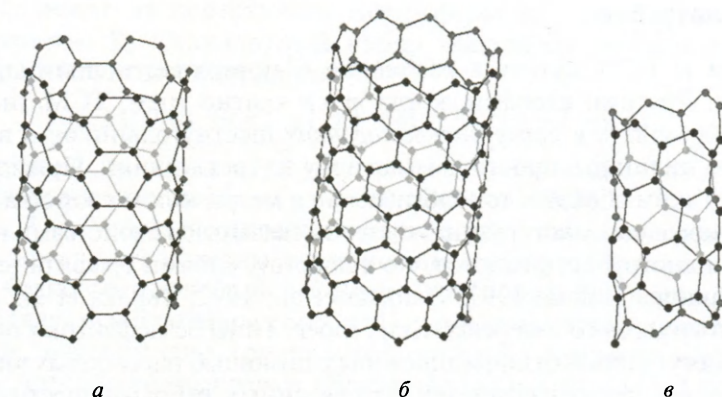


Рис. 7.12. Нанотрубки: (а) типа «кресло» [5, 5]; (б) типа «зигзаг» [0, 10]; (в) хирального типа [1, 5]

конфигурации действительно возникают в реальных углеродных нанотрубках (Amelinckx et al., 1994).

Как известно, материалы со слоистой структурой, отличной от структуры графита, тоже образуют фуллереноподобные частицы и цилиндрические трубки. Нанотрубки могут образовываться из дисульфидов молибдена и вольфрама (Tenne et al., 1992; Margulis et al., 1993; Tenne et al., 1998) или из  $\text{NbS}_2$  (Seifert et al., 2000; Nath & Rao, 2001). Шестиугольники в этих материалах образуют три слоя — металлический слой помещен между двумя слоями атомов серы. Геометрия этих трубок была объяснена Терронесом и Терронесом (Terrones & Terrones, 2003). На рис. 7.13 показана структура трубки дисульфида типа «зигзаг».

Поскольку атомы металла и серы в этих структурах чередуются, могут возникать только кольца с четным числом вершин. Поэтому пятиугольники как источники кривизны не годятся в этом случае для блокирования концов цилиндров; открытый конец трубки типа «зигзаг» может быть закрыт крышкой, содержащей три четырехугольника. Для трубки типа «кресло» Терронес (Terrones, 2002) предложил крышку, включающую четыре четырехугольника и восьмиугольник ( $2F_4 - 2F_8 = 6$ , как требуется для кривизны полусферы — см. разд. 2.11).

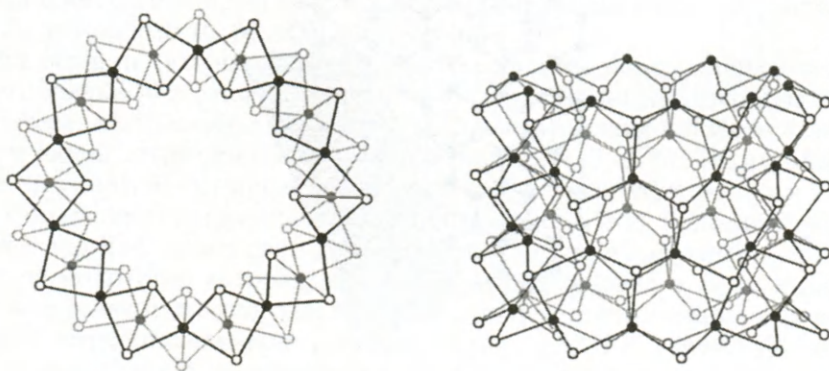


Рис. 7.13. Структура нанотрубки дисульфида типа «зигзаг»



## 7.9. Спиральный филлотаксис

Листья большого числа растений расположены вокруг стебля спирально. Они последовательно образуются при росте верхушки стебля. Такое расположение листьев возникает, очевидно, потому что оно минимизирует количество тени, отбрасываемой находящимися выше более молодыми листьями на более низкие старые листья, оптимизируя, таким образом, эффективность поглощения солнечного света (Cook, 1914).

Удивительным образом угол спирали, равный  $2\pi\alpha$ , для большинства видов растений, демонстрирующих этот тип спирального расположения, соответствует *рациональному* значению  $\alpha$ , равному *отношению пары чисел Фибоначчи*:

$$2/5, 3/8, 5/13, 8/21, \dots$$

Заметим, что пары соседних чисел Фибоначчи тоже бы подошли, поскольку кручение, например, по часовой стрелке на  $2\pi(3/8)$  — это то же самое, что кручение против часовой стрелки на  $2\pi(5/8)$ .

Числа Фибоначчи проявляются в структурах растений и другими (родственными) способами (рис. 7.14). В ананасе или в сосновой шишке индивидуальные субъединицы расположены спирально, образуя 5 левых спиралей, 8 правых и еще 13 левых. В плотноупакованном расположении цветочков в соцветии ромашки или подсолнечника мы видим три заметных набора пересекающихся спиралей,  $F_n$  из них закручены в одну сторону,  $F_{n-1}$  и  $F_{n+1}$  закручены в другую, где  $F_{n-1}$ ,  $F_n$  и  $F_{n+1}$  — три последовательных числа Фибоначчи. Примеры высоких последовательностей чисел Фибоначчи, таких как (21, 55, 89) или даже (55, 89, 144), часто отчетливо видны в хорошо развитой головке подсолнечника. Проблема спирального филлотаксиса изучалась Черчем (Church, 1904), который пришел к спиралевидным расположениям, используя гипотезу о том, что эмбриональные элементы (зародыши листов) последовательно появляются на растущей верхушке (верхушечной меристеме), причем каждый возникает там, где больше места. Это приводит к спиральному углу  $2\pi/\tau^2$ .

Эти факты составляют ботаническую головоломку, требующую какого-то математического объяснения.

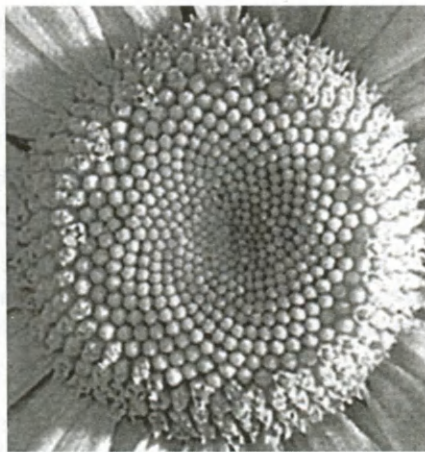
Рисунок 7.15 взят из «Введения в геометрию» Коксетера. На нем изображен цилиндр, разрезанный вдоль образующей и расправленный. Шестиугольники — это области Дирихле последовательности равномерно распределенных по спирали точек, обозначенных 1, 2, 3, ... Угол между двумя следующими друг за другом точками выбран равным  $2\pi\tau$  или, эквивалентно,  $2\pi\tau^{-2} = 2\pi(2 - \tau) \sim 137,508^\circ$ . Единую общую спираль не так просто увидеть, однако ряды смежных шестиугольников образуют легко заметные спирали. Мы имеем три семейства из 5, 8 и 13 спиралей. Следовательно, цилиндр, размеченный таким образом, дает упрощенную модель структуры ананаса. Координаты  $n$ -й точки на спирали имеют вид

$$(\varphi_n, z_n) = (2\pi n/\tau^2, nd),$$

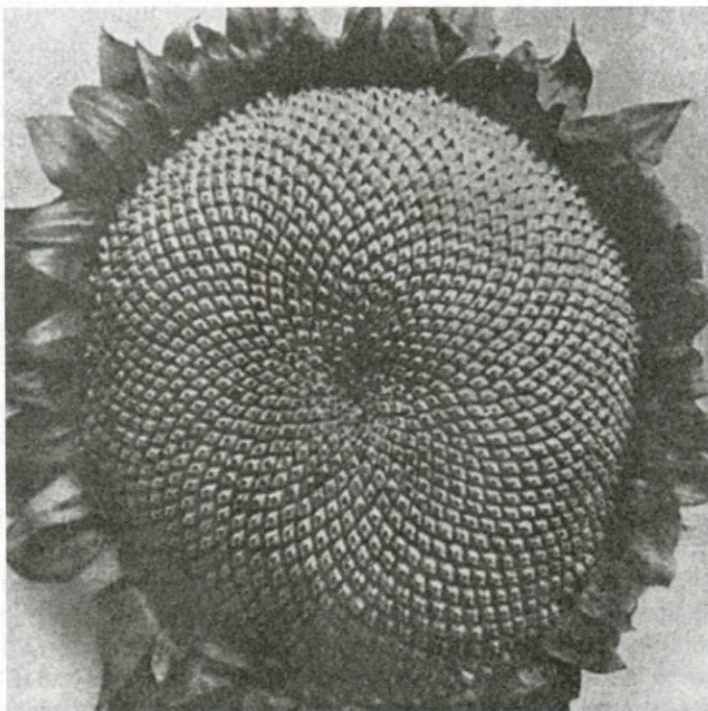
где  $d$  — вертикальное смещение между двумя последовательными точками. Этот математический подход к спиральному филлотаксису был впервые использован Огюстом и Луи Браве (Bravais & Bravais, 1837), которые описали расположение листов вокруг стебля с позиции решетки на цилиндре и определили угол несов-



а



б



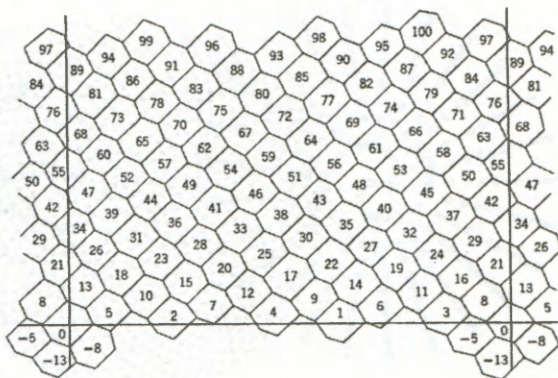
в

**Рис. 7.14.** (а) 8 спиралей, закрученных против часовой стрелки, и 13 спиралей, закрученных по часовой стрелке, в сосновой шишке. Фото, защищенное авторским правом Иштвана Харгиттай, воспроизведено с его любезного разрешения; (б) сердцевина цветка ромашки в виде 21 спирали, закрученной против часовой стрелки, и 34 спиралей, закрученных по часовой стрелке. Фото любезно предоставлено Радославом Ивановичем; (в) головка подсолнечника с сеткой (34, 55, 89) из работы Томпсона «О росте и форме» (Thompson, 1917; 1942). Перепечатано с разрешения Издательства Кембриджского университета (Cambridge University Press)





а



б

Рис. 7.15. (а) Субъединицы на ананасе организованы в 5, 8 и 13 спиральных рядов. Фото воспроизведено с любезного разрешения Радослава Йовановича; (б) области Дирихле точек «спирали Фибоначчи». Из «Введения в геометрию» Коксетера. Перепечатано с разрешения издательства «Джон Вилей и Сыновья»

падения как иррациональный угол, связанный с числовой последовательностью, лежащей в основе количества первичных и вторичных спиралей.

Изменение вертикального масштаба на рис. 7.15 изменит форму областей Дирихле. Действительно, если мы непрерывно уменьшаем  $d$ , достигается критическая стадия, при которой расположение (5,8,13) преобразуется в (8,13,21) и т.д. (Это становится понятным, если обратить внимание на тот факт, что шестиугольники, расположенные рядом с 0-м шестиугольником на рис. 7.15, являются шестиугольниками 5, 8 и 13 и что точка 21 передвинется ближе к 0-й точке, так как  $d$  уменьшается, пока шестиугольники не превратятся в прямоугольники; после этого шестиугольник 21 будет в контакте с 0-м шестиугольником, а шестиугольник 5 — не будет.)

Коксетер показал, что расположение типа  $(F_{n-1}, F_n, F_{n+1})$  мы получаем в том случае, если

$$d = 2\pi / F_n \tau^n.$$

Остается вопрос, почему именно этот угол  $2\pi$  (или, эквивалентно,  $2\pi/\tau^2$ ) возникает в структуре растений? Решение приходит, если посмотреть на форму соответствующего расположения точек на плоскости в виде *спирали Фибоначчи*, или *золотой спирали*, заданной последовательностью полярных координат:

$$(r_n, \theta_n) = (\sqrt{n}, 2\pi n/\tau^2)$$

(рис. 7.16). Условие  $r_n = \sqrt{n}$  гарантирует, что первые  $n$  точек лежат внутри круга площадью  $\pi n$  при любом  $n$ , так что их области Дирихле будут иметь примерно одинаковую площадь (рис. 7.17). (В реальных растительных формах экспоненциальный рост также вносит свой вклад в расположение элементов, так что спирали оказываются ближе к логарифмическим спиральям, как в ромашке на рис. 7.14б.)

Поразительной особенностью расположения точек в спирали Фибоначчи является *однородность* их распределения, которая, очевидно, соответствует очень

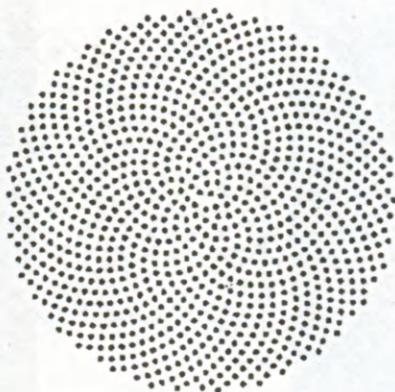


Рис. 7.16. Спираль Фибоначчи до  $n = 1000$

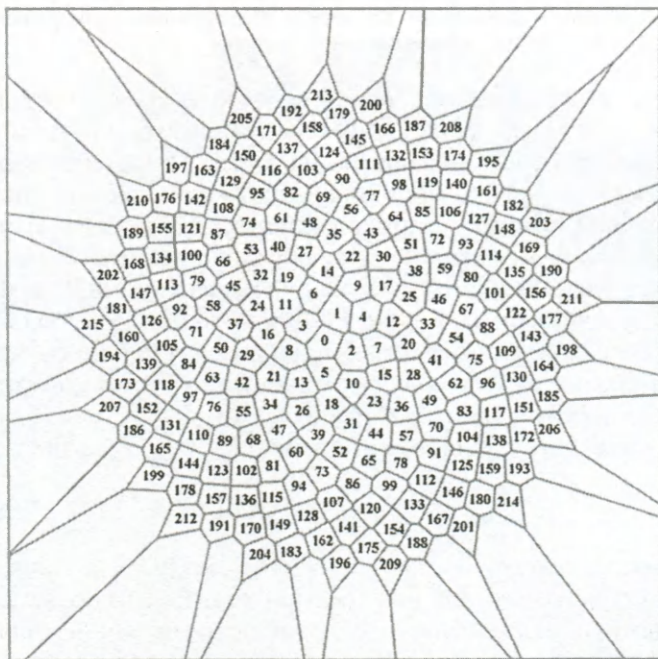


Рис. 7.17. Области Дирихле для центральной части спирали Фибоначчи

*рациональной упаковке одинаковых субъединиц.* Михаэль Найлор дал очень ясное объяснение этого свойства золотой спирали (Naylor, 2002). Представленное нами краткое рассмотрение должно быть дополнено изучением этой работы, см. также работы Марзека и Капрафа (Marzes & Kapraff, 1983) и Капрафа (Kapraff, 1992). Однородность спиралевидного распределения точек, полученная за счет золотого угла  $2\pi/\tau^2 \sim 137,508^\circ$ , еще более удивительна в сравнении с расположениями, полученными при других углах  $2\pi\alpha$ . Если  $\alpha$  — рациональное число,  $\alpha = M/N$ ,



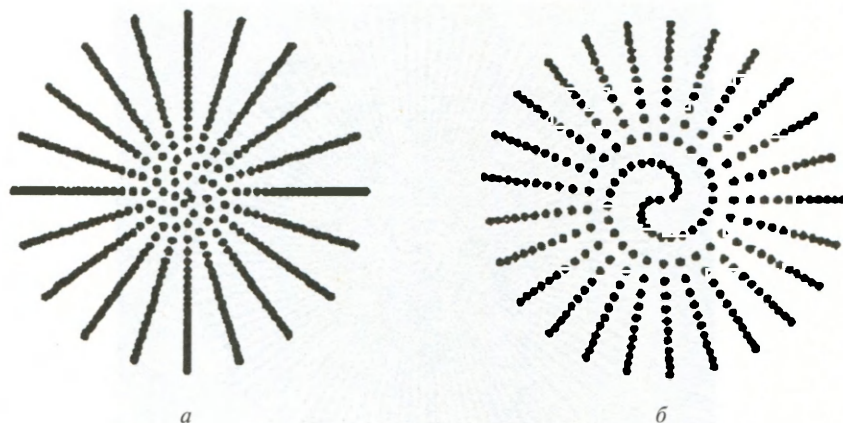


Рис. 7.18. Распределение точек  $(r, \theta) = (\sqrt{n}, n\alpha)$  для: (а)  $\alpha = 3/20$ , что дает 20 радиальных ветвей (7 спиралей, видимые в центре, получаются вследствие того, что дробь  $3/20$  близка к  $3/21 = 1/7$ ); (б)  $\alpha = 12/25$ , что дает 25 радиальных ветвей и две спирали в центре, из-за близости  $12/25$  к  $12/24 = 1/2$ . Рисунки из работы Найлора (Naylor, 2002), воспроизведенные с разрешения Михаила Найлора

тогда  $(n + N)$ -я точка будет лежать на том же радиусе, что и  $n$ -я точка, и мы получим картину из  $N$  радиальных линий, как это показано на рис. 7.18.

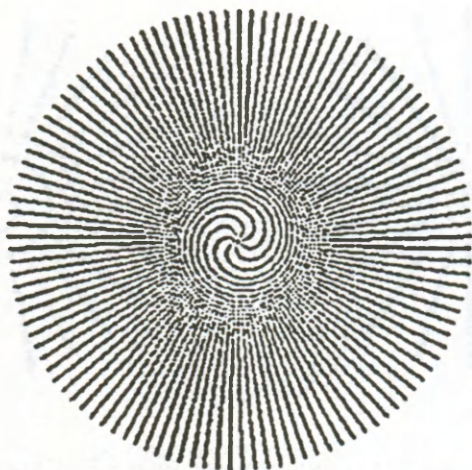
Рисунок 7.19 демонстрирует распределение, полученное при условии  $\alpha = \pi$ . Отметим семь спиралей в центре картинке, соответствующие хорошо известному рациональному приближению  $22/7$ . Последовательность все более точных приближений любого иррационального числа дается обрезанием соответствующей этому числу непрерывной дроби:

$$a_0 + \frac{1}{a_1 + \frac{1}{a_2 + \frac{1}{a_3 + \dots}}}$$

Для числа  $\pi$ ,  $\{\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots\} = \{3, 7, 15, 1, 292, 1, \dots\}$ . Следующими приближениями после  $22/7$  являются  $333/106$  и  $355/113$ . В масштабе рисунка 113 спиралей выглядят почти прямыми. А вот 106 спиралей не видно, так как они уже маскируются 113 спиралями еще до того момента, как у них появляется возможность для развития.

Причина существенно однородного распределения, полученного выше для золотого угла, состоит в том, что, как упомянуто в разд. 2.8, в непрерывной дроби для  $\tau$  все целые числа  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$  равны 1, и последовательность его рациональных приближений  $(1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots)$  сходится медленнее, чем у любого другого иррационального числа ( $\tau$  является в этом смысле наиболее иррациональным из всех иррациональных чисел!)

Значительно более глубокое понимание того, как возникают подобные структуры (в особенности в природе), достигается в динамических теориях морфогенеза, где связь между химическим морфогенезом и относительными скоростями диффузии выражается языком дифференциальных уравнений. Алан



**Рис. 7.19.** Спираль  $\pi$  до  $n = 10000$ . Рисунки из работы Найлора (2002), перепечатанные с разрешения автора

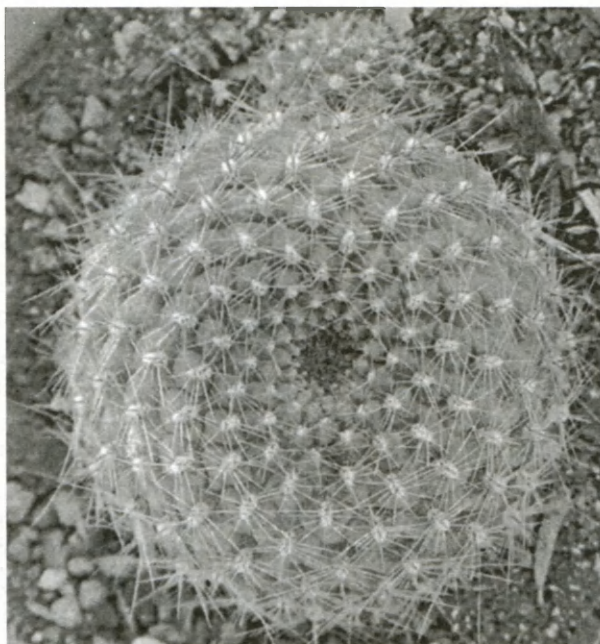
Тьюринг (Turing, 1952) был пионером в изучении этого подхода. Его восхищали спиралевидные филлотаксисы типа Фибоначчи. Обзор поздней — неопубликованной — работы Тьюринга по филлотаксису был представлен Джонатаном Свинтоном (Swinton, 2004).

Шипман и Ньюелл (Shipman & Newell, 2004) получили такие же спиралевидные картинки моделируя коробление выпуклой поверхности из эластичного материала, который растет с более низкой скоростью, чем наружная оболочка. Они получили множество 3D-распределений, очень напоминающих формы различных видов кактусов со спиралевидной морфологией, как, например, изображено на рис. 7.20. Ли и др. (Li et al., 2005) получили наночастицы с поразительной структурой путем охлаждения смеси окиси серебра и окиси кремния ниже температуры плавления серебра. В тщательно контролируемых условиях охлаждения образовывались сферы серебра диаметром в несколько микрон с удивительно однородным распределением шариков  $\text{SiO}_2$  на их поверхности. Были также получены конические формы со спиральями Фибоначчи, близко напоминающие спиралевидные структуры растительных форм.

### 7.10. Спиралевидное распределение точек на сфере

В разд. 4.8 мы уже обращались к проблеме однородного распределения  $N$  точек по всей поверхности сферы. Кроме нескольких очень специальных симметрических случаев, таких как икосаэдрическое расположение для  $N = 12$ , частное оптимальное решение зависит от конкретного критерия «однородности». Существует обширная литература, посвященная этой сложной проблеме. Интересная статья по различным подходам к проблеме «однородного распределения», когда  $N$  велико, была написана Саффом и Куийлаарсом (Saff & Kuijlaars, 1997). Хотя, в общем, различные критерии приводят к различным оптимальным конфигурациям для данного  $N$ , для больших  $N$  точки стремятся к гексагональ-



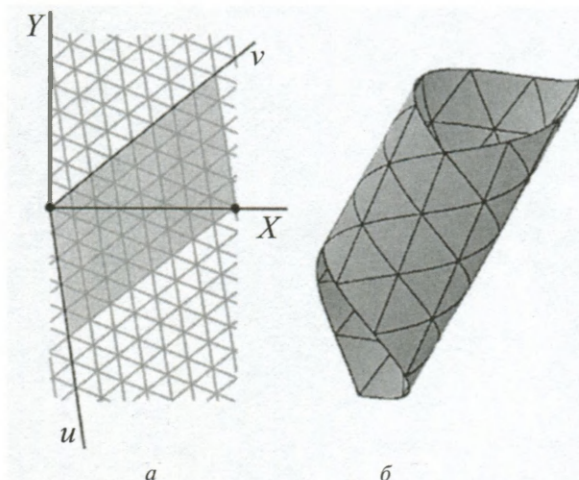


**Рис. 7.20.** Спиралевидный филлотаксис в кактусе, по-видимому, вызванный изогнутой сеткой его кривой поверхности. Фото защищено авторским правом Магдолины Харгиттай, воспроизведено с ее любезного разрешения

ному расположению, неизбежно нарушаемому из-за необходимости соответствовать кривизне сферической поверхности. Рахманов и др. (Rakhmanov et al., 1997) описали простой алгоритм, который распределяет  $N$  точек «однородно» в некоторое спиральное расположение, так что получающаяся конфигурация напоминает гексагональную решетку на большей части сферической поверхности. Они показали, что полученные с помощью их алгоритма распределения точек дают хорошие решения для минимальной энергии  $N$  точек на сфере, взаимодействующих посредством парного потенциала  $1/\log(r)$ . Тот факт, что эти спиралевидные расположения точек на сферической поверхности дают эффективные решения проблемы Таммеса, был впервые продемонстрирован Жекели (Székely, 1974).

Мы представим здесь интересный вариант алгоритма, похожий на встречавшийся нам в предыдущем разделе алгоритм, который дает спираль Фибоначчи на плоскости (рис. 7.16).

Заметим, что лентой, вырезанной из покрытой равносторонними треугольниками плоскости, можно обернуть цилиндр таким образом, чтобы три семейства сторон треугольников превратились в три спирали, обвивающие цилиндр и пересекающиеся под углом  $60^\circ$ . Мы называем получающийся набор вершин *цилиндрической гексагональной решеткой* (ЦГР) типа  $(l, m, n)$ , если эти три семейства содержат  $l$ ,  $m$  и  $n$  спиралей соответственно. Рисунок 7.21 иллюстрирует случай  $(3, 5, 8)$ . Без потери общности можно предположить, что  $0 \leq l \leq m \leq n = l + m$  (Lord, 2002).



**Рис. 7.21.** (а) Часть плоской гексагональной решетки в ЦГР (цилиндрической гексагональной решетке) (3, 5, 8), точки [0, 0] и [5, 8] отождествлены; (б) часть ЦГР типа (3, 5, 8). Построение по существу совпадает с представленным на рис. 7.10, за исключением того что плоскую решетку в этом случае сворачивают, чтобы сформировать цилиндр, а не сгибают

Точки плоской гексагональной решетки могут быть обозначены парой *целочисленных* координат  $[u, v]$ , относящихся к паре осей под углом  $120^\circ$ . Три-виальные тригонометрические преобразования показывают, что декартовы координаты  $(X, Y)$  точки решетки  $[u, v]$  даются следующими выражениями:

$$X = u \cos \alpha + v \sin (\alpha - \pi/6), \quad Y = u \sin \alpha - v \cos (\alpha - \pi/6),$$

где  $\alpha$  — угол между осями  $X$  и  $u$ ,

$$\cos \alpha = (2m - n)/2p, \quad \sin \alpha = \sqrt{3} n/2p, \quad \text{где } p = \sqrt{(m^2 + n^2 - mn)}$$

(см. рис. 7.21а). Таким образом,

$$X = \{(2u - v)(2m - n) + 3vn\}/4p, \quad Y = \sqrt{3} (un - vm)/2p.$$

Когда решетка завернута вокруг круглого цилиндра с длиной окружности  $p$ , мы получаем ЦГР типа  $(l, m, n)$ . Точка решетки  $[u, v]$  становится точкой на цилиндре с цилиндрическими координатами  $(\rho, \phi, z)$ . Выбирая масштаб таким образом, чтобы цилиндр имел единичный радиус ( $\rho = 1$ ), получаем

$$\phi = 2\pi \{(2u - v)(2m - n) + 3vn\}/4p^2, \quad z = \pi \sqrt{3} (un - vm)/p^2.$$

Если  $m$  и  $n$  не имеют общего делителя, на ЦГР существуют две точки вида  $[\mu, \nu]$  с наименьшей абсолютной величиной координаты  $z$  (отличной от  $z = 0$ ). Они даются решением уравнения

$$\mu n - \nu m = \pm 1$$

(которое легко может быть найдено из  $\nu l \pm 1 = 0$  по модулю  $m$ ). Независимо, какой знак выбран — все точки ЦГР лежат на *единственной порождающей спирали*,



проходящей через точки  $[0, 0]$  и  $[\mu, \nu]$ . (Если  $m$  и  $n$  имеют общий делитель  $d$ , то появляются  $d$  порождающих спиралей (Székely, 1974).) Следовательно, мы получаем простой алгоритм для создания ЦГР:

$$\varphi_k = 2\pi kA, z_k = kh, (k = \dots -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots),$$

где

$$A = \{(2\mu - \nu)(2m - n) + 3\nu n\}/4p^2, h = \pi\sqrt{3}/p^2.$$

Теперь распределение точек на поверхности единичной сферы, имеющей центр на оси цилиндра единичного радиуса, может быть получено отображением, при котором каждая точка  $k$  на сфере оказывается расположенной в месте пересечения сферы с перпендикуляром из точки  $k$  ЦГР на ось цилиндра. Если число точек на сфере достаточно велико, полученное таким образом распределение будет приближаться к плоской гексагональной решетке в «экваториальных» областях. Такое отображение с цилиндра на сферу является *отображением равных площадей*: если сфера разрезана на параллельные слои равной толщины, то площади соответствующих частей сферической поверхности одинаковы для всех слоев. Таким образом, идеальная однородность распределения точек на цилиндре обеспечивает «однородность» в распределении по поверхности сферы в том смысле, что точки на сфере будут занимать области равной площади.

Сфера может иметь по одной точке на каждом из «полюсов», если величину  $h$  немного изменить, сделав  $2/h$  целым числом. Тогда  $N = 1 + 2/h$  — общее число точек на сфере. Другими словами, вместо того чтобы принять  $h$  равным  $\pi\sqrt{3}/p^2$ , мы могли бы выбрать в качестве  $N$  целое число, близкое к  $1 + 2p^2/\pi\sqrt{3}$ , и принять  $h = 2/(N - 1)$ .

Интересные случаи возникают, когда  $m$  и  $n$  — два последовательных члена в ряду Фибоначчи. Тогда распределение точек на сфере вокруг полюсов очень похоже на *золотую спираль* (рис. 7.16). Некоторые из «лучших» величин  $N$  — это 48 ( $m = 8$ ), 125 ( $m = 13$ ), 326 ( $m = 21$ ), 850 ( $m = 34$ ), 2225 ( $m = 55$ ), ... Распределение 850 точек на сфере, полученное таким образом, изображено на рис. 7.22.

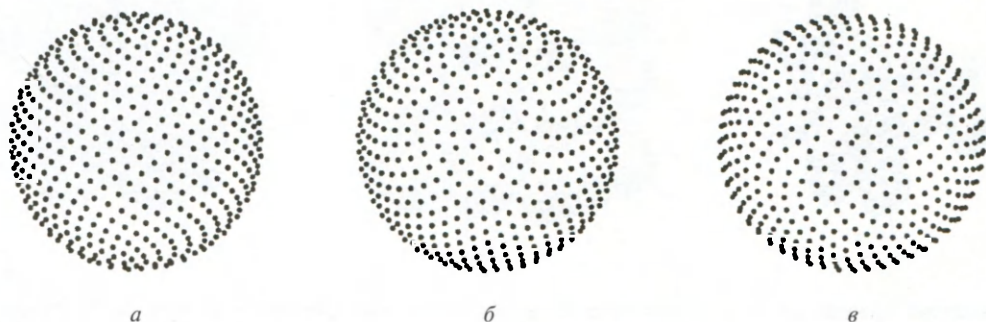


Рис. 7.22. Спиралевидное распределение 850 точек на сфере: (а) вид, перпендикулярный оси, соединяющий полюса. Обратите внимание на почти гексагональную решетку в области, близкой к «экватору»; (б) вид под углом  $60^\circ$  к оси; (в) вид вдоль оси, показывающий конфигурацию спирали Фибоначчи в полярной области

Видно, что вследствие равенства

$$F_{r-1}F_r - F_{r-2}F_{r+1} = (-1)^r$$

при  $(l, m, n) = (F_{r-1}, F_r, F_{r+1})$ , мы можем положить  $(\mu, \nu) = (F_{r-2}, F_{r-1})$ . Из того факта, что отношение  $F_{r+1}/F_r$  близко к золотому числу  $\tau$  при достаточно больших  $r$ , следует, что  $A$  приближается к  $\tau^{-2}$ . Следовательно, для больших  $N$  величину  $A$  можно заменить на  $\tau^{-2}$  без ощутимой разницы в распределении точек (например, для  $m = 34$   $A = 0,381669 \dots$ , в то время как  $\tau^{-2} = 0,381966 \dots$ ). Это и является причиной появления конфигураций золотой спирали вокруг полюсов.



### 8.1. Бесконечные многогранники

С каждой вершиной 2-мерной (2D) мозаики, многогранника, или 3D-сети (или их многомерных аналогов) связана *вершинная фигура*. Ее вершины — это все вершины, соединенные ребром с данной вершиной. Правильный многогранник в евклидовом 3D-пространстве ( $E_3$ ) — это многогранник, все грани которого — правильные  $p$ -угольники и все вершинные фигуры которого — правильные  $q$ -угольники. Существует только пять правильных многогранников: пять «тел Платона», обозначаемых как  $\{p, q\}$ .

Коксетер и Петри (Coxeter, 1937) обнаружили еще три, просто ослабив определение *правильного* многогранника. Если вершинные фигуры в приведенном выше определении правильного многогранника не плоские, а правильные пространственные (неплоские) многоугольники, вершины которых связаны друг с другом поворотом с отражением, а не просто поворотом, то появляются еще три правильных многогранника  $\{4, 6\}$ ,  $\{6, 4\}$  и  $\{6, 6\}$  (рис. 8.1). В отличие от пяти хорошо известных тел Платона, эти три многогранника являются бесконечными. Они трехмерно периодические; их группы симметрии — пространственные, а не точечные группы. Они обладают тем интересным свойством, что их поверхности делят  $E_3$  на две конгруэнтные лабиринтные области.

Рассмотрение этих трех объектов — прекрасная возможность для знакомства со сложной проблемой исследования и классификации 3D-сеток, а также с поверхностями, рассматриваемыми в следующей главе. Их вершины и ребра дают примеры одноузловых сеток. Расширяя далее идею Коксетера–Петри,

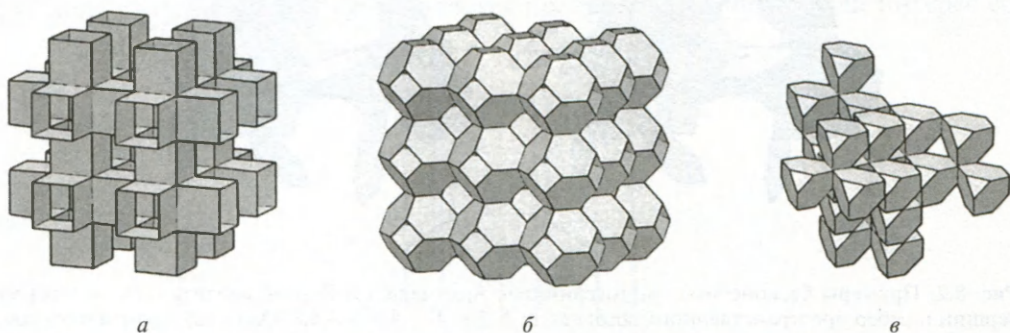


Рис. 8.1. Фрагменты трех бесконечных правильных многогранников: (а)  $\{4, 6\}$ . Каждый лабиринт состоит из 50 % кубов, заполняющих пространство с группой  $Pm\bar{3}m: 4^3$ ; (б)  $\{6, 4\}$ , дуальный  $\{4, 6\}$ , каждый лабиринт состоит из 50 % заполнения пространства усеченными октаэдрами. 4-связная сетка, состоящая из вершин и ребер этой структуры, является каркасом цеолита SOD (содалит); (в)  $\{6, 6\}$ . Лабиринт состоит из 50 % тетраэдров и усеченных тетраэдров заполнения пространства  $Fd\bar{3}m: 3^3 + 3 \cdot 6^2$

естественно рассмотреть подобные обобщения архимедовых и дуальных им тел (Wachman et al., 1974). Несколько примеров подобных бесконечных многогранников изображено на рис. 8.2, 8.3.

## 8.2. Однородные сетки

Классическая работа по трехмерно периодическим сеткам в  $E_3$  — это работа Уэллса «Трехмерные сетки и многогранники» (1977), представляющая собой кульминацию 20-летних исследований, обобщение результатов, опубликованных в Acta Crystallographica между 1956 и 1976 гг. под названием «Геометрические основы кристаллохимии, части 1–20». Она содержала ряд неопубликованных

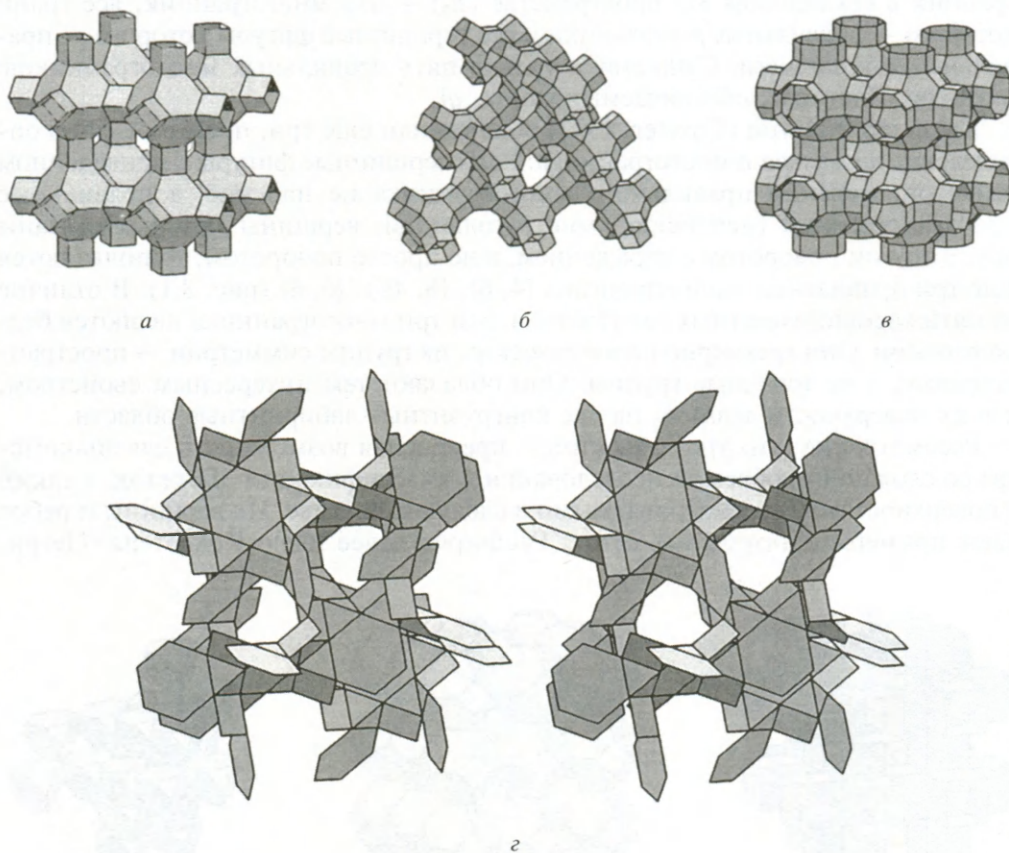


Рис. 8.2. Примеры бесконечных многогранников Архимеда: (а) Каркас цеолита LTA — сетка из вершин и ребер пространственного заполнения  $Im\bar{3}m$ :  $4^3 + 4.6^2 + 4.6.8$ . Один лабиринт многогранника  $4^2.6^2$  состоит из кубов и усеченных октаэдров, а другой составлен усеченными кубооктаэдрами; (б) многогранник  $4^3.6$ , построенный из кубооктаэдров и гексагональных призм, дает сетку фаязита (каркас цеолита FAU). Обращают на себя внимание большие «поры» или «пустоты»  $\{4^{18}.8^4.12^4\}$ , доступные через 12-членные кольца; (в) другой многогранник  $4^3.6$  с конгруэнтными лабиринтами, полученный из пространственного заполнения  $Im\bar{3}m$ :  $4^2.8 + 4.6.8$ ; (г) стереопара изображений многогранника  $3.4.3^2.6$  с той же симметрией ( $Ia\bar{3}d$ ) и топологией, что и у минимальной поверхности «гириода»



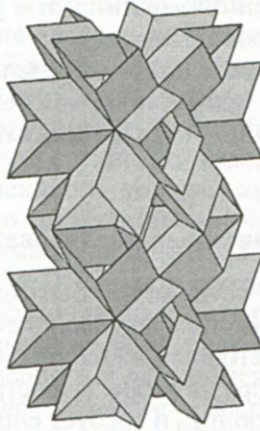


Рис. 8.3. Две элементарные ячейки бесконечного ромбоэдра с той же симметрией и топологией, что и у минимальной поверхности  $C(P)$  (см. гл. 9)

ранее результатов. Часть материала была включена в более раннюю книгу Уэллса (Wells, 1962). Новые трехсвязные сетки были описаны Уэллсом в гораздо более поздней публикации (Wells, 1983).

Уэллс ввел понятие *однородной* 3D-сетки. В однородной сетке типа  $(p, q)$  все вершины являются  $q$ -связными, а самые короткие замкнутые контуры и ребер являются  $p$ -угольниками. Если наименьший контур для *каждой* вершины —  $p$ -угольник, мы имеем топологическое обобщение понятия правильного многогранника. Уэллс обнаружил одну одноузловую сетку типа  $(12,3)$ , семь  $(10,3)$ , три  $(9,3)$ , пятнадцать  $(8,3)$  и четыре  $(7,3)$ . Сетка  $(10,3)$ -а была упомянута гл. 3. Она имеет кубическую симметрию  $I4_132$ . Сетка  $(10,3)$ -b — тетрагональная (рис. 8.4).

Если *правильность* разбиения  $E_3$  определять по аналогии с правильностью многогранников и политопов, т. е. как правильность ячеек и вершинных фигур, то лишь разбиение  $E_3$  на кубы является правильным. Однако если интерес со-

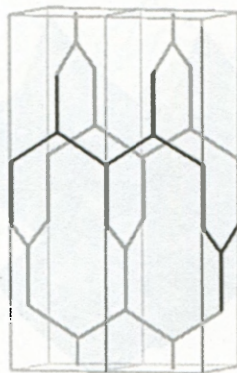


Рис. 8.4. Две элементарные ячейки однородной сетки Уэллса  $(10,3)$ -b

средоточен на *сети*, образованной вершинами и ребрами мозаики, допустимо менее строгое определение правильности.

Правильная сетка в  $E_3$  может быть определена как одноузловая сетка, *вершинная фигура* которой — правильный многоугольник или многогранник (Delgado-Friedrichs et al., 2003). Тогда их оказывается всего лишь пять разновидностей.

### 8.3. Кольца и координационные последовательности

Трижды периодическая 3D-сетка может быть охарактеризована различными *топологическими инвариантами*. Каждая такая сетка обладает *группой топологической симметрии* (ГТС), состоящей из набора всех перестановок ее вершин, которые также отображают ребра на ребра. (Пространственная группа действует на фактическую конфигурацию в  $E_3$  и требует еще и сохранения длин и углов; в общем случае она является подгруппой ГТС.) Число наборов вершин, которые являются неэквивалентными относительно ГТС, — это очевидный пример топологического инварианта, и, таким образом, мы можем рассматривать сетку как одноузловую, бинодальную, тринодальную и т. д. Конечно, число неэквивалентных ребер — это также топологический инвариант. Другие очевидные топологические инварианты — связности вершин.

Уэллс ввел инварианты  $x$  и  $y$ . Для любой данной вершины инвариант  $x$  — это число *колец* (контуров минимальной длины), которые содержат эту вершину, а для любого ребра инвариант  $y$  — это число колец, содержащих это ребро. Рисунок 8.5 показывает часть (одноузловой, четырехсвязной) алмазной сетки (для краткости, D-сетки) с 29 вершинами, состоящую из всех колец, содержащих данную вершину. (Субъединица сетки, состоящей из всех тех колец, которые содержат данную вершину, — это *локальный кластер*. Такие кластеры могут быть довольно обширными (Hobbs et al., 1998).) Отметим, что центральную вершину содержат 12 шестиугольных колец, так что  $x = 12$ . Если внимательно изучить рисунок, то станет очевидно, что  $y = 6$ . Для сетки Уэллса (10,3)-а (рис. 4.5) все кольца представляют собой десятиугольники,  $x = 15$  и  $y = 10$  (наибольшие величины для любой трехсвязной сетки). «Внимательное изучение

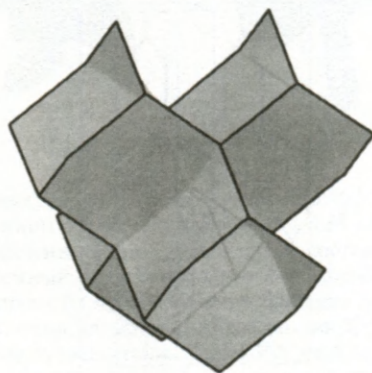


Рис. 8.5. Фрагмент D-сетки, представленной в виде упаковки седловидных многогранников



рисунка» — не всегда легкий и надежный метод; для нахождения колец были разработаны соответствующие алгоритмы (Goetzke & Klein, 1991).

Каждой симметрично неэквивалентной вершине сетки можно приписать *вершинный символ*, суммирующий информацию о кольцах, которые содержат эту вершину. Обозначим символами 1, 2, 3 и 4 четыре ребра вокруг выбранной вершины у четырехсвязной сетки. Для каждой из шести пар ребер можно записать размер самого маленького кольца, содержащего эту пару, и записать в качестве подстрочного индекса число подобных минимальных колец. Мы получаем некоторый символ, например  $3.4.8_3.9_4.8_3.9_4$ , означающий, что пары ребер 14, 23, 24, 31, 34, 12 имеют соответственно одно трехчленное, одно четырехчленное, три восьмичленных, четыре девятичленных и т.д. колец. Эти символы широко используются в литературе по четырехсвязным сеткам и даются для каждого типа вершин в каждой из известных структур цеолитов из «Атласа структурных типов цеолитов» (Baerlocher et al., 2001). Очевидно, что порядок трех подцепочек, которые составляют цепочку AaBb. CcDd. EeFf, несуществен, так же как порядок двух символов (таких, как Aa и Bb) в каждой подцепочке. *Однозначно определяемый* вершинный символ, связанный с вершиной четырехсвязной сетки, может быть получен перестановкой, которая дает наименьшее целое число, когда AaBbCcDdEeFf интерпретируется как некоторое число (в системе с достаточно большим основанием) (O'Keeffe & Brese, 1992; O'Keeffe & Hyde, 1997).

Например, символ вершины для (алмазной) D-сетки —  $6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2$ ; для (бинодальной) сетки льда XII —  $7_2.7_2.7_2.7_2.8_4.8_4$  и  $7.7_3.7_2.7_3.8_4.8_4$  (O'Keeffe 1998a, b).

Для любой вершины сетки можно определить *координационную последовательность* (Meier & Moeck, 1979). Первое число  $n_1$  последовательности — это связность вершины;  $n_j$  — число различных вершин, которые с ней связаны по траекториям, минимальная «длина» которых (т.е. число ребер) равна  $j$ . Например, координационная последовательность для D-сетки — 4, 12, 24, 42, 64, 92, ...; для близко родственной ей сетки, показанной на рис. 8.6, — это 4, 12, 25, 44, 67, 96, ... Существуют алгоритмы расчета координационных последовательностей на основании характеризующих сетку данных. Эти последовательности полезны для рассмотрения разницы между такими сетками, которые при классификации можно перепутать.

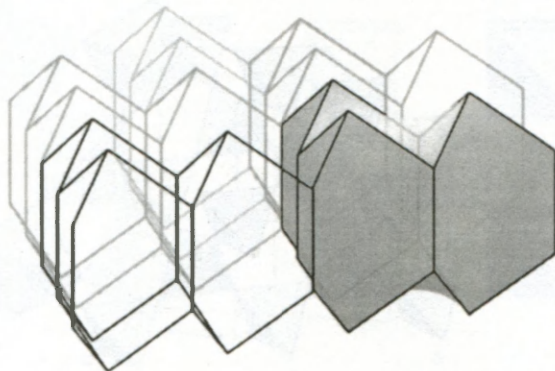


Рис. 8.6. Фрагмент сетки «лонсдейлита» или «вюрцита». Лонсдейлит является гексагональной формой алмаза, найденной в метеоритах, а вюрцит — одной из форм цинковой обманки, ZnS

#### 8.4. Тетраэдры, связанные вершинами

Базовая структурная единица для силикатов или алюминатов (Liebau et al., 1986; Higgins, 1994) — это атом кремния (или алюминия), координированный четырьмя атомами кислорода, находящимися в вершинах правильного тетраэдра. Таким образом, каждый из этих тетраэдров может быть объединен с четырьмя другими общими вершинами. Так как угол связи двухвалентных атомов кислорода может довольно широко варьироваться (около средней величины порядка  $140^\circ$ ), может появиться большое количество вариантов конфигураций. Один очень простой пример представлен на рис. 8.7, другой —  $\beta$ -кварц — на рис. 7.1.

Цеолиты (Dyer, 1988; Baerlocher et al., 2001) являются по существу алюмосиликатами, в которых сетка из тетраэдров представляет собой структуру с большими каналами и полостями (клетями) в тетраэдрическом каркасе, которые могут заполняться другими атомами или небольшими молекулами; этим объясняется их значимость для химической промышленности. Одним из простейших цеолитов является содалит; его структура представлена на рис. 8.8. Цеолиты принадлежат к классу материалов, известных как *клатраты*. Другим важным классом материалов с открытыми клетеподобными структурами являются газовые гидраты. Гидрат хлора, например, имеет четырехсвязную решетку из молекул воды, соответствующих вершинам и ребрам на рис. 3.23. Атомы хлора занимают большие 14-гранные клетки. Эти кажущиеся мистическими кристаллические структуры, описанные в 1950-е годы Лайнусом Полингом, в действительности чрезвычайно важны для судьбы человеческой цивилизации. На дне морей молекулы метана заперты в льдоподобной структуре из молекул воды. Это огромные запасы углеводородов, сопоставимые с мировыми нефтяными ресурсами. Конечно, существуют трудности в извлечении из них газообразного метана. В России обширные залежи метановых клатратов, которые можно разрабатывать, находятся в районах вечной мерзлоты; однако метан может выделяться за счет изменения температуры и давления и, таким образом, влиять на мировой климат.

Трехмерно периодическое расположение сочлененных вершинами тетраэдров, содержащих  $p$  разных типов тетраэдров, не переходящих один в другой при действии пространственной группы симметрии, является полностью оп-

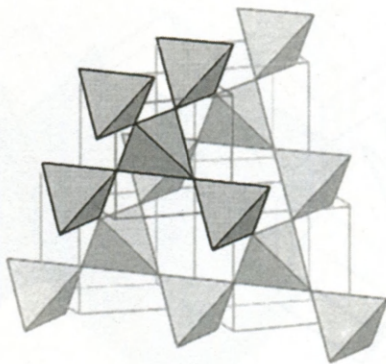


Рис. 8.7. Элементарная ячейка  $\beta$ -кристобалита, силиката с группой симметрии  $Fd\bar{3}m$ . Структура представляет собой D-сетку из тетраэдров  $\text{SiO}_4$



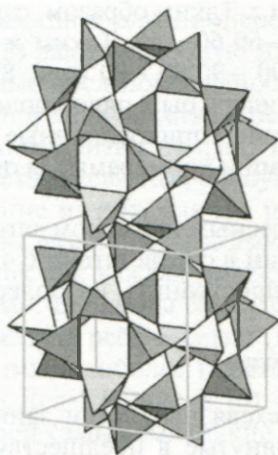


Рис. 8.8. Две элементарные ячейки содалита. Темно- и светло-серые тетраэдры — это единицы  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ , которые чередуются. Крупные «пустоты» содержат атомы Cl и Na (не показаны)

ределенным, если для каждого из тетраэдров  $p$  типов установить, какой тип присоединен к каждой из четырех вершин и его ориентацию по отношению к данному тетраэдру. Такой подход к хранению данных для указанных структур и воссоздание структуры из этих данных был предложен и изучен Хоббсом и др. (Hobbs et al., 1998). Ориентации могут быть заданы, например, с помощью ортогональных матриц, углов Эйлера или последовательными поворотами вокруг трех осей координат. Хоббс и др. выбрали последний метод.

В качестве примера рассмотрим структуру  $\beta$ -кварца (рис. 7.1), которая является одноузловой ( $p = 1$ ). Возьмем исходный тетраэдр в стандартной ориентации и пометим его вершины (например, 0  $(-1 -1 1)$ , 1  $(-1 1 -1)$ , 2  $(1 1 1)$ , 3  $(1 -1 -1)$ ). Полная структура может быть воспроизведена исходя из информации, представленной на рис. 8.9а. Так, вершины 0, 1, 2, 3 совпадают соответственно с вершинами 1, 0, 3, 2 соседних тетраэдров, а эти четыре соседних тетраэдра повернуты относительно стандартной ориентации соответственно на

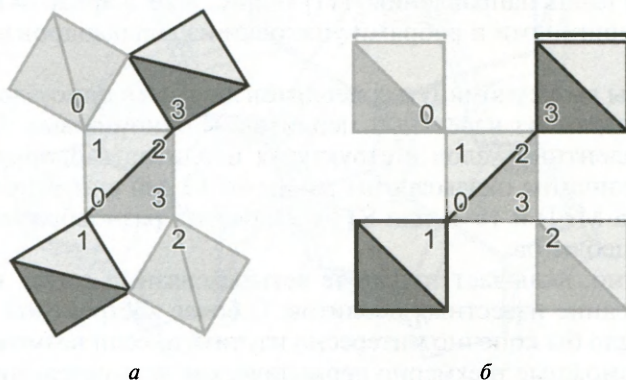


Рис. 8.9. Базовые единицы для одноузловых тетраэдрических структур: (а)  $\beta$ -кварц и (б)  $\beta$ -кристобалит

$60^\circ$ ,  $-60^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $-60^\circ$  вокруг оси  $z$ . Таким образом, структура  $\beta$ -кварца кодирована рядом символов: 1 0 3 2 60  $-60$  60  $-60$ . Таким же образом для кристобалита (рис. 8.7) получаем: 1 0 3 2 90  $-90$  90  $-90$  (рис. 8.9б). Для  $p$ -узловой тетраэдрической структуры понадобилось бы  $p$  рядов подобных символов, и в каждом было бы определено четыре типа, прикрепленные к четырем вершинам. За дополнительными подробностями и примерами мы отсылаем читателя к исходной работе Хоббса и др.

Этот метод является интересным примером алгоритма создания модели, основанного на самоорганизации в соответствии с чисто *локальными* правилами. Ясно, что метод можно распространить на более общие сетевые структуры.

### 8.5. Четырехсвязные сетки

В кристаллохимии четырехсвязные сетки занимают особое место. Тетраэдрические структуры, упомянутые в предшествующих главах, легко можно представить подобным образом, если убрать вершины тетраэдров (атомы кислорода) и объединить их центры прямыми ребрами. Например, структура содалита (рис. 8.8) ассоциируется с четырехсвязной сеткой, образованной ребрами и вершинами заполнения пространства усеченными октаэдрами. Этот способ представления применяется в «*Атласе структурных типов цеолитов*» (Baerlocher et al.). Этот «атлас» представляет собой базу данных, подготовленную и постоянно обновляющуюся Структурной комиссией Международной ассоциации цеолитов (IZA-SC) и доступную через Интернет. Проект начался в 1970 г. с представления известных к тому времени 27 типов цеолитов; теперь он содержит более 130 подробных описаний сеток, связанных с природными и искусственно полученными цеолитами. Каждый определяется 3-буквенным кодом — аббревиатурой более длинного названия цеолита.

Атлас дает описание того, как могут быть построены сетки из субъединиц (вторичные строительные единицы). Например, чтобы описать «цеолит-А» (LTA), мы можем взять усеченные октаэдры в качестве вторичных строительных единиц и соединить их вместе ребрами вдоль направления  $[100]$ , чтобы прийти к четырехсвязной сетке, показанной на рис. 8.2а. Подобным образом каркас фаязита (FAU) получается путем соединения тех же вторичных строительных единиц вдоль направления  $[111]$  — рис. 8.2б. Каркас МТТ — это сетка, составленная вершинами и ребрами упаковки из додекаэдров и 16-гранников (рис. 3.22).

Все структуры вышеупомянутых цеолитов являются одноузловыми сетками. Сетки четырнадцати из известных цеолитов — одноузловые. Число симметрически эквивалентных узлов в структурах цеолитов варьируется от 1 до 16 (наибольшие величины оказываются равными 12 для синтетического цеолита ZSM-5 (решетка MFI) и 16 — для STT). Поражает разнообразие и замысловатость структур цеолитов.

Атлас, конечно, включает только те четырехсвязные сетки, которые встречаются как описание известных цеолитов. С более абстрактной теоретической точки зрения было бы конечно интересно изучить и, если возможно, классифицировать все возможные трехмерно периодические четырехсвязные сетки и, для перспектив использования при синтезе новых материалов, идентифицировать те, что «приемлемы» как сетки, совместные с клатратной структурой. Эта идея,



безусловно, послужила мотивацией для пионерской работы Уэллса. О'Киф и Бриз (O'Keefe & Brese, 1992) дали подробную информацию (симметрия, позиции узлов, координационные последовательности и плотность) по двадцати четырем четырехсвязным одноузловым сеткам без трех- или четырехчленных колец, из которых 16 были ранее неизвестны, а О'Киф (O'Keefe, 1992) дал сходное описание девятнадцати четырехсвязных одноузловых сеток с трехчленными кольцами, отметив, что «многие из них, как мы полагаем, являются новыми».

Кристаллические структуры различных фаз льда тоже можно описать с позиции четырехсвязных сеток, так как каждая молекула воды связана с четырьмя другими водородными связями. Вершины сетки заселены атомами кислорода; ядра водорода (протоны) лежат на ребрах сетки (Runnells, 1966). Большинство фаз являются гексагональными, наиболее простая форма льда соответствует сетке, показанной на рис. 8.6. Лед-ХII (рис. 8.10) — необычная метастабильная тетрагональная фаза, в которой самые маленькие кольца являются семиугольниками (O'Keefe, 1998a).

Клатратные гидраты, подобно льду, также базируются на четырехсвязных сетках молекул  $H_2O$ , соединенных друг с другом водородными связями; в таких материалах имеются большие «клетки», которые занимают атомы или маленькие молекулы (Pauling, 1960). Сетка, соответствующая гидрату хлора, например, является четырехсвязной сеткой из вершин упаковки многогранников, показанной нами на рис. 3.23. Молекулы хлора находятся в 14-гранных полостях — они слишком велики, чтобы уместиться в додекаэдрах, которые стремятся занять дополнительные молекулы воды.

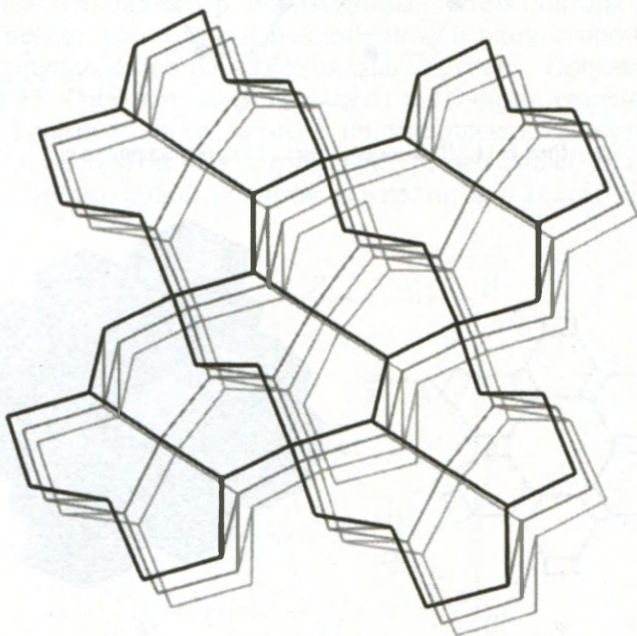


Рис. 8.10. 4-связная сетка, описывающая структуру лед-ХII, вид вдоль тетрагональной оси. Сетка составлена из 7- и 8-членных колец

### 8.6. Коленчатые валы, зигзаги и пильные цепи

Большое число важных четырехсвязных 3D-сеток состоит из *слоев* трехсвязных или (трех, четырех)-связных 2D-сеток, которые могут быть либо плоскими, либо складчатыми. Ребра, связывающие каждый слой со слоями над и под ним, создают 3D-структуру. В качестве очень простого примера мы рассмотрим сотовую 2D-решетку, рис. 8.11. Вершина, обозначенная черным кружком, соединяется ребром с соответствующей вершиной в верхнем слое; вершина, обозначенная белым кружком, соединяется с нижним слоем. Полученная 3D-сетка — это сетка лонсдейлита (или вюртцита) (рис. 8.6). Каждое ребро 2D-решетки является представителем цепочки ребер в форме *коленчатого вала*.

На рис. 8.12а ребра, выделенные более толстыми линиями, представляют собой *зигзаги* цепочек, идущих перпендикулярно к плоскости рисунка. Полученная 3D-сетка — это структура цеолита CAN; зигзаги легко заметны на рис. 8.12б.

Подобно этому трехсвязная сетка Уэллса (8,3)-с (рис. 8.13) получается из 2D(двух, трех)-связной решетки включением зигзагообразных цепочек.

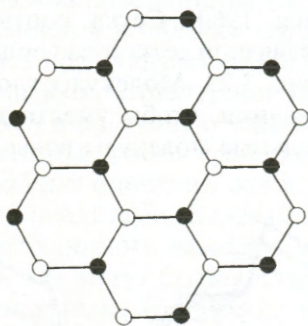


Рис. 8.11. 2D-изображение 3D-сетки из рис. 8.6

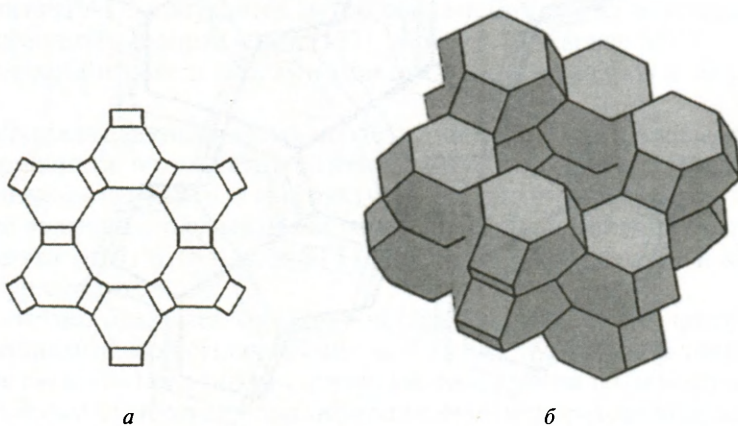


Рис. 8.12. (а) 2D-изображение каркаса цеолита CAN и (б) соответствующей 3D-сетки (обратите внимание на зигзагообразные цепочки)



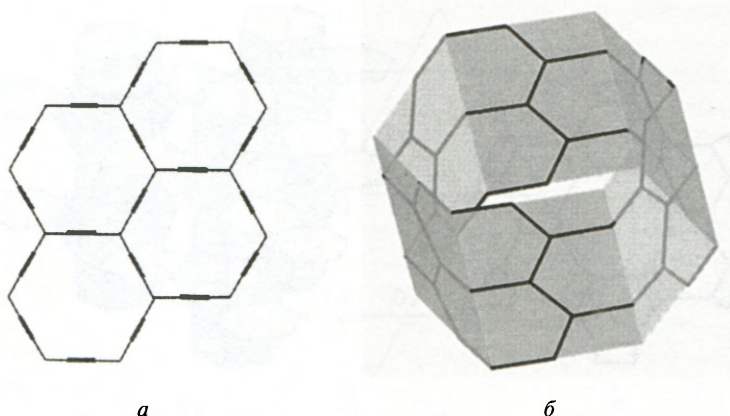


Рис. 8.13. (а) 2D-изображение сетки Уэллса (8,3)-с и (б) гексагональная элементарная ячейка сетки (8,3)-с; грани этой гексагональной призмы являются плоскостями отражения

Зигзагообразные цепочки легко видны в структуре льда-XII, показанной на рис. 8.10. Вид вдоль тетрагональной оси — это мозаика из пятиугольников, показанная на рис. 2.4. В этом случае, однако, простое указание зигзагов на 2D-рисунке, как в предыдущих примерах, является неадекватным. Чтобы однозначно показать 3D-структуру на 2D-диаграмме, нужно точно определить  $z$ -компоненты вершин. Это сделано на рис. 8.14. На самом деле в сетке нет 5-членных колец; они все являются семи- и восьмиугольниками.

*Пильная цепь* — это ряд ребер, образованных путем повтора последовательности из трех ребер; «зиг (ребро, наклоненное в одну сторону), заг (ребро, наклоненное в другую сторону) и вертикальное ребро». Простой пример приведен на рис. 8.15. Пильные цепи показаны в 2D-представлении (рис. 8.15а) ребрами со стрелками и легко видны в получающейся 3D-сетке (рис. 8.15б). Сетка представляет собой бинодальную структуру цеолита OFF, которая состоит из соединенных между собой колонок канкринита и гексагональных призм.

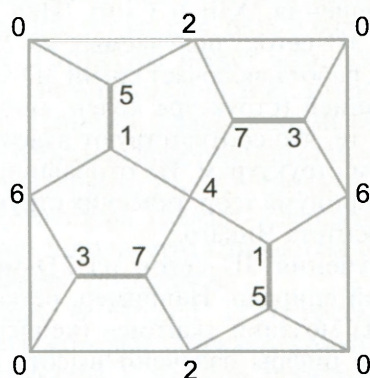


Рис. 8.14. Элементарная ячейка сетки лед-XII. Цифрами обозначена высота вершин в единицах  $c/8$

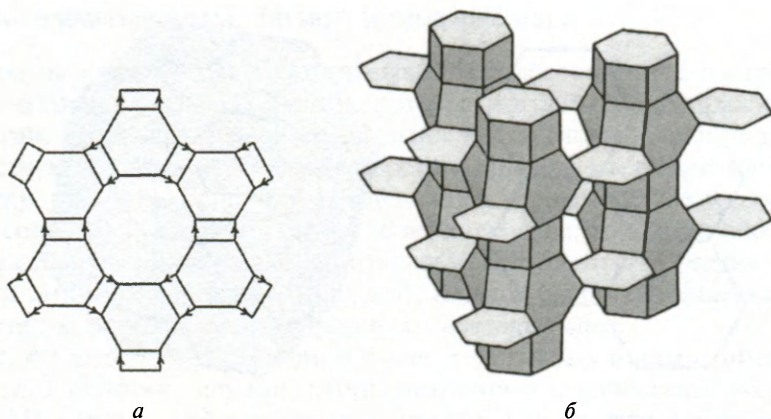


Рис. 8.15. (а) 2D-сеть со звеньями цепной пилы, обозначенными ребрами со стрелками и (б) получающаяся 3D-сетка — каркас цеолита OFF

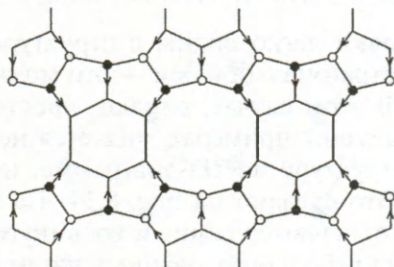


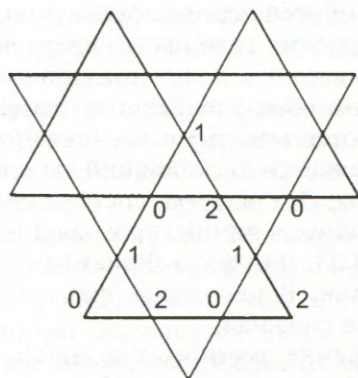
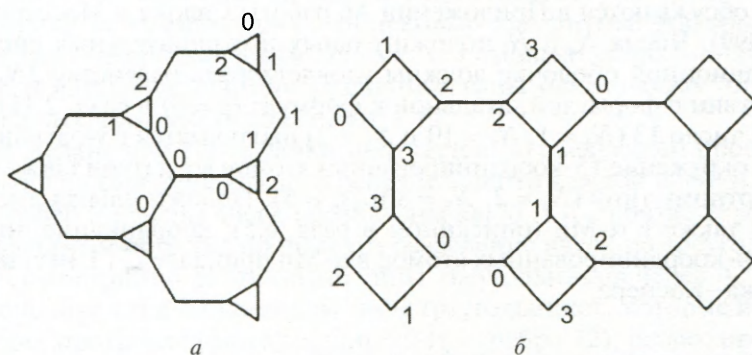
Рис. 8.16. Каркас цеолита FER

На рис. 8.16 представлена структура каркаса цеолита FER, которая демонстрирует комбинацию коленчатых валов и пильных цепей.

Этих нескольких примеров взаимоотношений между 2D-мозаиками и определенными типами 3D-сеток должно быть достаточно, чтобы обозначить глобальность проблемы систематического описания и классификации сеток и возможные способы решения. Хан и Смит (Han & Smith, 1999) провели обширные исследования 3D-сеток, получаемых из 2D-мозаик тремя вышеописанными методами. Их работа включает сотни 3D-сеток вместе с подробной топологической информацией (структура колец, многогранные субъединицы и т.д.) и идентифицирует те, что соответствуют известным каркасам цеолитов и другим кристаллическим структурам. Их отправной точкой были данные по 2D-сеткам каталога Консорциума теоретических структур, который поддерживает базы данных Университета Чикаго.

Еще один метод получения 3D-сеток из 2D-мозаик — представление ячейки как многоугольной спирали. Например, сетка  $\beta$ -кварца (рис. 7.1) получается этим методом из мозаики «кагоме» (кеплеровская 3.6.3.6), как это показано на рис. 8.17, где цифры означают высоту вершин в единицах  $c/3$ . Рисунок 8.18 — подобное представление сетки (10,3)-а, если смотреть вдоль осей 3 и 4 порядка.



Рис. 8.17. Сетка  $\beta$ -кварца, выведенная из плетения кагомеРис. 8.18. Сетка (10,3)-а, изображенная в 2D: (а) вид вдоль оси третьего порядка. Цифрами обозначена высота вершин в единицах  $c/3$ ; (б) вид вдоль оси четвертого порядка, высота в единицах  $c/4$ 

## 8.7. Решетки дисклинаций

Идеальной политетраэдрической структурой является политоп  $\{3, 3, 5\}$ , в котором упакованы правильные тетраэдры, пять вокруг каждого ребра и двадцать вокруг каждой вершины. Структура может возникать только в пространстве постоянной кривизны  $S_3$ . Пять тетраэдров в  $E_3$ , имеющие общие ребра и не оставляющие пустот между гранями, содержащими общее ребро, должны быть слегка неправильными. Требуемая деформация становится экстремальной, если пытаться покрыть  $E_3$  тетраэдрами, причем пятью вокруг *каждого* ребра. Это происходит потому, что структура «желает» свернуться в  $E_4$  и создать политоп  $\{3, 3, 5\}$ . Для компенсации в политетраэдрической структуре в  $E_3$  необходимы ребра, где встречаются *шесть* тетраэдров.

Садок и Моссерри (Sadoc & Mosseri, 1999) рассмотрели возможность введения в  $\{3, 3, 5\}$  дефектов, которые снижают кривизну. В пределе получается политетраэдрическая структура в *плоском* пространстве нулевой кривизны, т.е. в  $E_3$ . Дефекты в стандартной фазе Франка–Каспера являются линиями *отрицательной* дисклинации, которые состоят из ребер, принадлежащих *шести*

тетраэдрам вместо пяти. Они необходимы, чтобы уменьшать кривизну политопа  $\{3, 3, 5\}$ , которая имела бы место, если бы все ребра принадлежали ровно пяти тетраэдрам. Линии дисклинаций в политетраэдрических структурах не могут иметь конечных точек. Они образуют решетку дисклинаций. Некоторые решетки дисклинаций являются простыми и очевидными: для структуры  $\beta$ -W, например, вершины этой решетки дисклинаций двухсвязны (они соответствуют атомам с координацией 14). Эта решетка состоит просто из трех ортогональных семейств непересекающихся линий, проходящих сквозь шестиугольники, как это показано на рис. 3.23. Для фазы Фриауфа–Лавеса (рис. 3.17) решетка дисклинаций — это D-сетка. В некоторых фазах Франка–Каспера решетка дисклинаций гораздо более сложная.

Более серьезное искажение возникает в «нестандартных» фазах Франка–Каспера, когда *четыре* тетраэдра имеют общие грани вокруг общего ребра. Это линии *положительной* дисклинации. Нестандартные координационные многогранники, которые могут появляться в присутствии положительных дисклинаций, обсуждаются в Приложении А6 работы Садока и Моссерри (Sadoc & Mosseri, 1999). Числа  $N_4$  и  $N_5$  положительных и отрицательных дисклинаций в координационной оболочке должны удовлетворять равенству  $2N_4 + N_5 = 12$  (в соответствии с формулой, дуальной к формуле ( $c = 3$ ) в разд. 2.11). Координационное число 13 ( $N_4 = 1$ ,  $N_5 = 10$  и  $N_6 = 2$ ) наблюдается в  $\gamma$ -латуни. Координационное окружение 15-координированных атомов в  $\gamma$ -латуни также относится к нестандартному типу ( $N_4 = 2$ ,  $N_5 = 8$  и  $N_6 = 5$ ). Положительная дисклинация существует также в  $\alpha$ -Mn (описанном в разд. 6.5); координационные многогранники 14-координированных атомов в  $\alpha$ -Mn принадлежат к нестандартному типу Франка–Каспера.

## 8.8. Топологическая классификация разбиений

Заполнения пространства седлообразными многогранниками были упомянуты в гл. 3. Мы снова возвращаемся здесь к этой теме, поскольку основной интерес в этих 3D-мозаиках обусловлен интересом к сеткам, составленным из вершин и ребер. Грани многогранных ячеек представляют собой кольца сеток (контуры минимальной длины).

Ферро и Фортес (Ferro & Fortes, 1985) размышляли над вопросом, поставленным Федоровым (и на который им был дан ответ), но обобщили его, опустив требование выпуклости многогранников. Они рассматривали невыпуклые многогранники (с неправильными многоугольными гранями), которые разбивают  $E_3$  на ячейки, связанные друг с другом трансляциями. Они представили общую процедуру создания диаграмм Шлегеля (2D-графов, представляющих собой топологию ребер и вершин многогранников) для бесконечного семейства 3D-ячеек начиная с 14-гранного усеченного октаэдра (единственного многогранника Федорова, дающего разбиение с четырехсвязной сеткой). Диаграммы Шлегеля были представлены для заполняющих пространство многогранников с 16, 18, 20 и 26 гранями. Некоторые из них были открыты много раньше (Smith, 1953) с помощью применения топологических преобразований к разбиению на усеченные октаэдры (рис. 3.2).

О'Киф (O'Keefe, 1999) показал, что многогранники Ферро и Фортеса реализуемы в  $E_3$  с эквивалентными длинами ребер, так что ассоциированные сетки



являются четырехсвязными, представляющими собой упаковки одинаковых шаров, и, кроме того, обнаружил еще несколько. Некоторые из них показаны на рис. 8.19.

Топологические инварианты (символы вершины, координационные последовательности и т.д.) кодируют информацию о топологических свойствах сеток. Символ Делане (Dress, 1985, 1987) — топологический инвариант, который кодирует полную топологическую информацию о любом разбиении (пространств  $E_n$ ,  $S_n$  или  $H_n$ ) и, следовательно, о сетке, связанной с этим разбиением.

Символ Делане для любого данного разбиения представляет собой символьный ряд, основанный на триангуляции ячеек. Его запись является довольно прямой процедурой, которую мы опишем ниже. Что не является столь же прямым — так это обратная задача, построение разбиения или его сетки исходя из данного символа Делане. В замечательной статье в журнале *Nature* (Delgado-Friedrichs et al., 1999a) было представлено успешное решение этой проблемы. Оно использует изощренные методы и результаты теории групп, топологии, комбинаторики и компьютерные поисковые алгоритмы. Авторы называют символ Делане «неорганическим геном». С помощью своих методов они перечислили и классифицировали различные типы одноузловых, бинодальных и тринодальных четырехсвязных сеток в  $E_3$ .

Символ Делане для 2D-мозаики получается по следующей процедуре. Поместим точку на середину каждого ребра и в центр каждой ячейки. Вершины, середины ребер и центры ячеек обозначены как 0, 1 и 2 соответственно. Тогда можно очевидным образом произвести разделение ячеек на треугольники 012. Пометим симметрично различные типы треугольников через A, B, C и т.д. Для треугольника типа A определим типы треугольников, которые имеют с ним общее ребро, противолежащее вершине 0 (т.е. ребро 12), ребро, противолежащее вершине 1, и ребро, противолежащее вершине 2. Это дает упорядоченный набор из трех букв. За каждым набором следуют два числа,  $m_0$  и  $m_1$ . Величина  $2m_0$  — число треугольников, окружающих вершину, противолежащую ребру 01 (т.е. вершину 2) треугольника A, а  $2m_1$  — число треугольников, окружающих вершину, противолежащую ребру 12. (Другими словами, вершинная фигура и исходная ячейка, которой принадлежит треугольник A, являются соответственно  $m_0$ - и  $m_1$ -угольниками.) Процедура повторяется для треуголь-

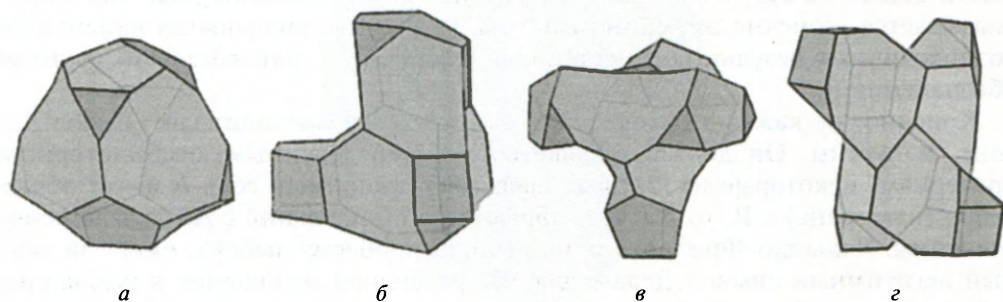


Рис. 8.19. Некоторые заполняющие пространство параллелоэдры (O'Keeffe, 1999). Символ, следующий после названия параллелоэдра, перечисляет многоугольные грани: (а) K16 {3<sup>4</sup>.5<sup>8</sup>.8<sup>4</sup>}; (б) K18 {3<sup>4</sup>.4<sup>6</sup>.6<sup>2</sup>.7<sup>4</sup>.10<sup>2</sup>}; (в) K20-1 {3<sup>8</sup>.5<sup>6</sup>.9<sup>6</sup>}; (г) K20-3 {3<sup>4</sup>.4<sup>8</sup>.7<sup>4</sup>.8<sup>2</sup>.10<sup>2</sup>}

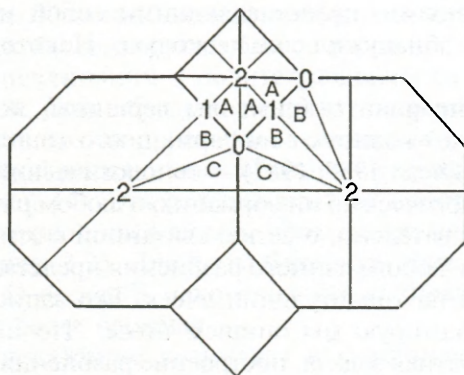


Рис. 8.20. Триангуляция элементов мозаики из квадратов и восьмиугольников для построения ее символа Делане

ника типа В, для треугольника типа С и т.д. Для 2D-мозаики данное выше описание процедуры является излишне громоздким; мы описали ее способом, который непосредственно обобщается на случай 3D и более высоких измерений. На рис. 8.20 показан простой пример (мозаика Кеплера  $4.8^2$ ). В результате этой процедуры получается «ген» AAB43 BSA83 CVC83.

Для 3D-разбиений вершины, середины ребер, центры граней и ячеек обозначаются как 0, 1, 2 и 3. Ячейки затем разбиваются на тетраэдры. Для каждого типа тетраэдра символ Делане перечисляет по порядку: тип тетраэдра, с которым он имеет общую грань, противоположную его вершине типа 0, затем тип тетраэдра, с которым он имеет общую грань, противоположную его вершине типа 1, и т.д. Таким образом, образуется ряд из четырех букв для каждого типа тетраэдра. За этим рядом идут три числа,  $m_0$ ,  $m_1$  и  $m_2$ , где  $m_0$  — число тетраэдров вокруг ребра, противоположащего ребру 01 (т.е. ребро 23),  $m_1$  — число тетраэдров вокруг ребра, противоположащего ребру 12 (т.е. 30), и  $m_2$  — число тетраэдров вокруг ребра, противоположащего ребру 23 (т.е. 01). Для примера символ Делане для полиэдрической упаковки  $Fd3m$ :  $3^3 + 3.6^2$  — это AAAB334BVSA334CCVC634. Теперь должно быть ясно, как получить на случай более высоких размерностей. Символ для правильного политапа  $\{p, q, r\}$  (разбиение  $S_3$ ), например, должен иметь вид AAAAApqr. Для данного разбиения символьный ряд, или «ген», оказывается, конечно же, единственным, не считая тривиальных изменений, возникающих в результате перестановки букв А, В, ... или замены их другими обозначениями.

Конечно, не каждый символьный ряд, который выглядит как символ Делане, допустим. Он должен удовлетворять определенным комбинаторным критериям, некоторые из которых очевидны (например, если А имеет общее ребро (или грань) с В, то В имеет общее ребро (или грань) с А), другие менее очевидны. Дельгадо-Фридрихс и др. решили проблему выбора, имеет ли данный легитимный символ Делане для 3D-разбиения отношение к разбиению в  $E_3$ , в  $S_3$  или в  $H_3$ , разработали алгоритмы для перечисления специфических типов разбиений в  $E_3$ . Они применили эти алгоритмы исключительно к разбиениям в  $E_3$  с одноузловыми, бинодальными и тринодальными четырехсвязными



сетками. Перечисление сеток требует способа идентификации сетки, когда она возникает как сетка, связанная более чем с одним покрытием (что может случиться из-за того, что не каждое кольцо сетки является гранью разбиения). Чтобы избежать такого двойного счета, а также с целью распознавания известных сеток, таких как каркасные цеолиты, были применены координационные последовательности. В конце концов, чтобы построить реальные покрытия, были использованы методы оптимизации.

Любая четырехсвязная вершина покрытия может быть названа *простой* или *квазипростой*, в зависимости от того, является ли ее вершинная фигура (разбиение  $S_2$ ) тетраэдром. (Например, разбиение, связанное с алмазной сеткой, изображенное на рис. 8.5, является квазипростым, поскольку каждая пара ребер с общей вершиной принадлежит двум шестиугольным граням; вершинные фигуры, следовательно, имеют двуугольные грани:  $V = 4$ ,  $E = 12$ ,  $F_2 = 6$ ,  $F_3 = 4$ ). В  $E_3$  найдено 9 простых и 285 квазипростых одноузловых четырехсвязных разбиений, приводящих к (по крайней мере) 154 топологически различным сеткам. Имеется 117 бинодальных и 926 тринодальных простых четырехсвязных покрытия.

Шесть примеров необычных разбиений были включены в упомянутую статью в *Nature*. Другие примеры можно увидеть на веб-сайте Дельгадо-Фридрихса. Они имеют странную красоту. Сетка 3–175 с симметрией  $P43m$  построена из отдельных параллелоэдров (рис. 8.21). (К слову, это контрпример к двум вопросам, поднятым О'Кифом (O'Keefe, 1999): обязательно ли все подобные параллелоэдры имеют треугольные грани и полностью ли примеры, найденные Ферро и Фортесом, а также самим О'Кифом, исчерпывают все возможные параллелоэдры с 16, 18 и 20 гранями).

Представляет также интерес аналогичный вопрос, касающийся четырехсвязных сеток, которые могут быть образованы из ребер *моноэдрического* разбиения: проблема заключается в том, чтобы перечислить и классифицировать многогранные ячейки с заданным числом граней и тремя ребрами у каждой вершины, которые можно упаковать с заполнением пространства. Дельгадо-Фридрихс и О'Киф (Delgado-Friedrichs & O'Keefe, 2005) показали, что существуют 23 такие ячейки с 14 гранями (минимальное число возможных граней для ячейки с требуемыми свойствами). Наипростейшим является «многогранник

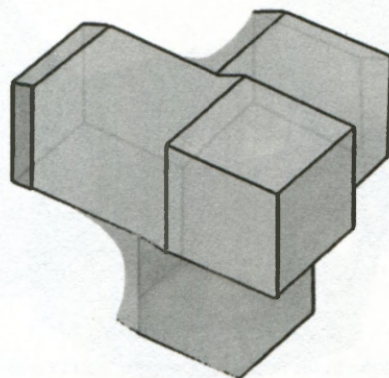


Рис. 8.21. Параллелоэдр K18-2  $\{4^{12}.8^4\}$  с тетраэдрической симметрией, служащий ячейкой для получения сетки 3–175 Дельгадо-Фридрихса и др. (Delgado-Friedrichs et al., 1999a)

Кельвина» (усеченный октаэдр). Имеется 136 ячеек с 15 гранями и 710 ячеек с 16 гранями.

Дальнейшие технические подробности о разбиениях и символах Делане можно найти в статье Дресса и др. (Dress et al., 1993), Дельгадо-Фридрихса и Хьюсона (Delgado-Friedrichs & Huson, 1998), Дельгадо-Фридрихса и др. (Delgado-Friedrichs et al., 1999a, b), также на веб-сайте Даниеля Хьюсона.

## 8.9. Переплетающиеся сети

Хорошо известным примером сеток, занимающих одно и то же 3D-пространство, так что ребра каждой сетки проходят через кольца другой, является удвоенная алмазная структура (рис. 8.22). Эти две сетки связаны друг с другом трансляцией ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). Важными примерами пар переплетенных сеток являются лабиринтные графы трехмерно периодических поверхностей, которые встретятся нам в гл. 9. Для *равновесной* поверхности два лабиринтных графа являются конгруэнтными, как две сетки на рис. 8.22, которые являются лабиринтными графами «поверхности D».

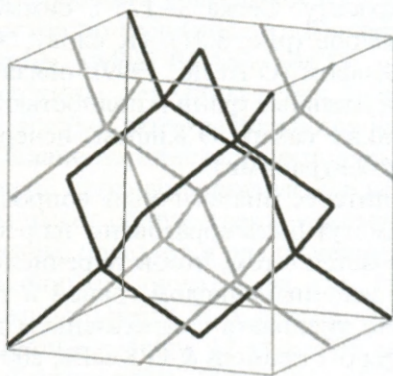


Рис. 8.22. Переплетенные D-сетки

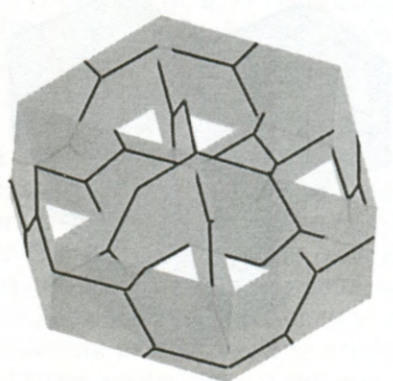
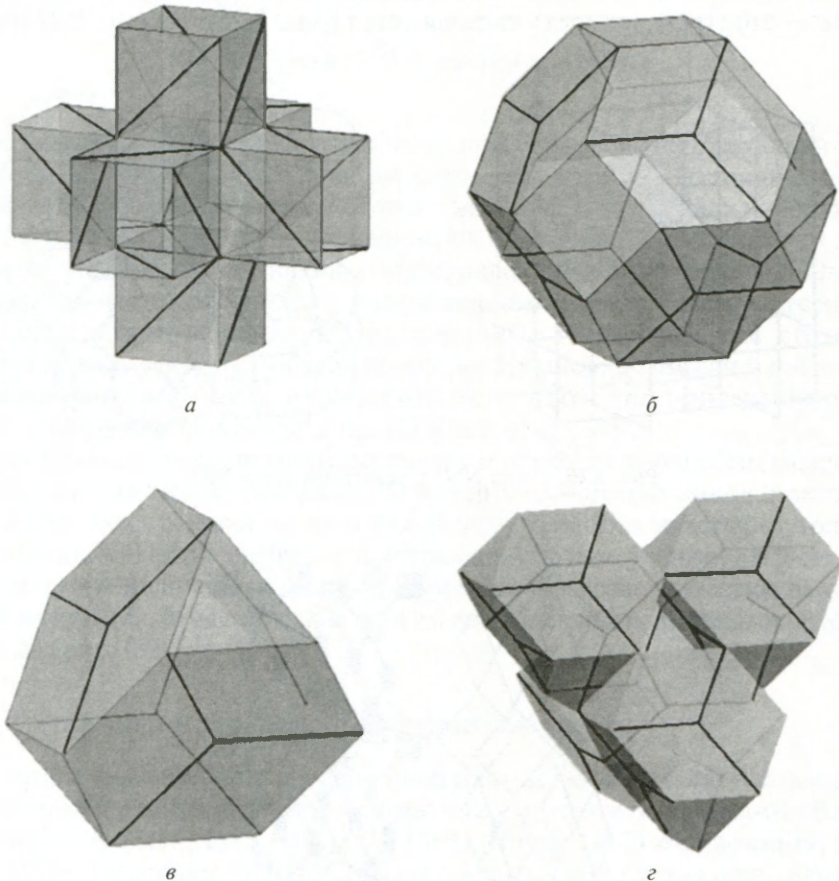


Рис. 8.23. Элементарная ячейка конфигурации из 3 переплетенных (8,3)-с сеток



Уэллс (Wells, 1977) обнаружил немало интересных примеров, когда две или больше конгруэнтных сеток являются *взаимопроникающими* или *переплетенными*.

Приведенные здесь примеры были получены Хайдом и Рамсденом (Hyde & Ramsden, 2000b) путем отображения древесных структур на минимальные поверхности (см. также Hyde & Ramsden, 2003 для дальнейшего изучения интересных связей между 3D-сетками и 2D-гиперболическим пространством). На рис. 8.23 показана гексагональная элементарная ячейка конфигурации из *трех* переплетенных трехсвязных сеток — каждая сетка является сеткой (8,3)-с Уэллса. Хайд и Рамсден вывели ее из топологического эквивалента, нарисованного на поверхности Шварца Н (Schwarz, 1890). Хайдом и Рамсденом также были найдены семейства из четырех и восьми переплетенных копий сети (10,3)-а. По-видимому, наипростейший способ их визуализации — изобразить их натянутыми на поверхность многоугольников Коксетера–Петри {4, 6}, {6, 4} и {6, 6}, как это сделано на рис. 8.24.



**Рис. 8.24.** Переплетенные (10,3)-а сетки: (а) Восемь сеток на поверхности правильного многогранника {4, 6}. Все вершины многогранника являются также узлами сеток; (б) та же конфигурация из восьми (10,3)-а сеток, нанесенная на многогранник {6, 4}. В этом случае вершины многогранника — это срединные точки ребер сетки; (в), (г) четыре (10,3)-а сетки, нанесенные на {6, 6}

## 8.10. Усечение

Прямой способ, которым сетка может быть связана с более сложной сеткой, получается из очевидного обобщения идеи *усечения* многогранника. Усечение трехсвязной вершины дает треугольник в расширенной сетке; четырехсвязные вершины дают начало четырехугольнику или тетраэдру.  $N$ -угольные кольца исходной сетки становятся  $2N$ -угольниками в сетке, полученной усечением из исходной. Хиш и Лавес (Heesch & Laves, 1933) использовали этот принцип для нахождения упаковок шаров с низкой плотностью (см. разд. 4.4). Рассмотрим еще несколько дополнительных примеров.

На рис. 8.25 представлена четырехсвязная сетка NbO (называемая так из-за соответствия ее вершин положениям атомов в NbO; два типа атомов чередуются). Для четырехсвязных сеток необычно то, что четыре ребра вокруг вершины имеют копланарную, а не тетраэдрическую конфигурацию. Усечение дает трехсвязную сетку с квадратными и двенадцатиугольными кольцами. Бинодальная четырехсвязная сетка PtS имеет как плоские, так и тетраэдрические узлы. Ее усечение — это (трех, четырех)-связная сетка (рис. 8.26). На рис. 8.27 показано

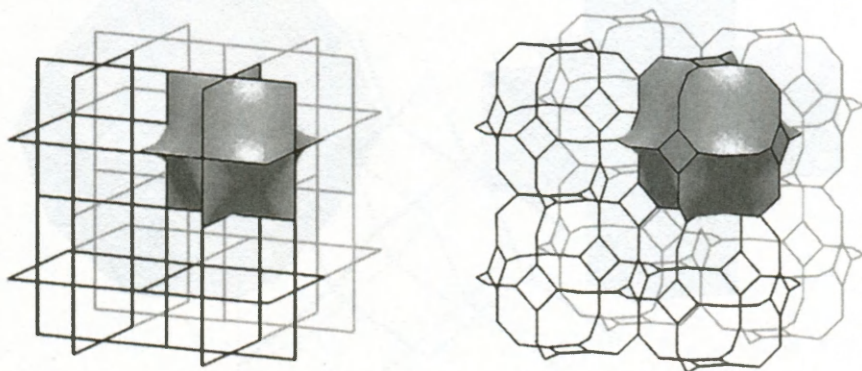


Рис. 8.25. Сетка NbO и усеченная сетка NbO

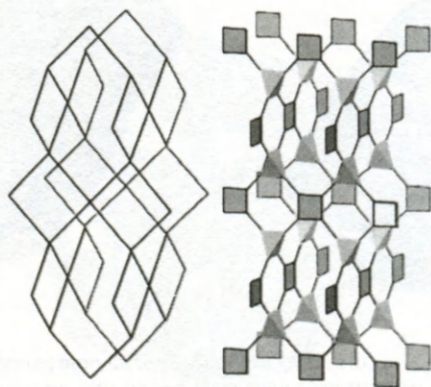


Рис. 8.26. Сетка PtS и ее усечение



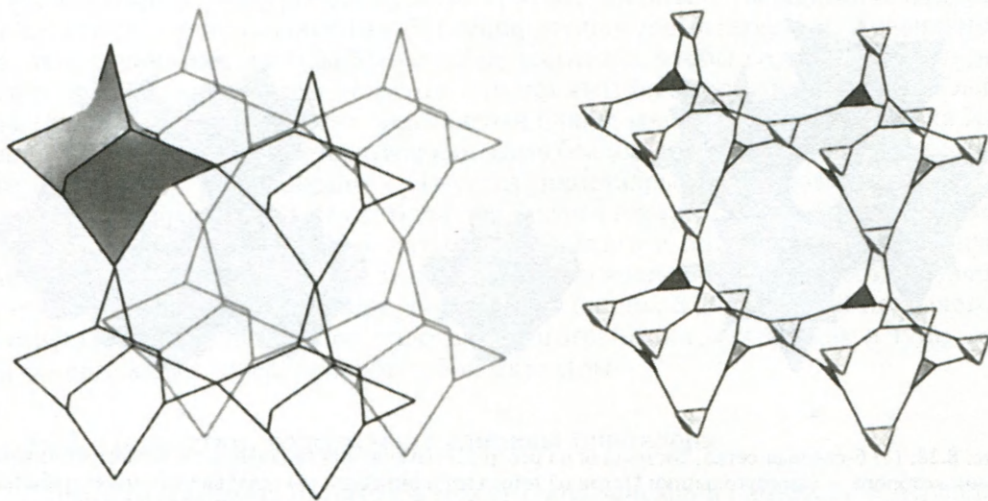


Рис. 8.27. Сетка (3, 4) борацита и ее усечение

усечение бинодальной (трех, четырех)-связной сетки, соответствующей структуре борацита (вершины заселены атомами бора; ребра сетки представляют собой связь через двухвалентные атомы кислорода аналогично изображению силикатов и цеолитов в виде их каркасов). Значимость взаимосвязи между сеткой и ее усечением для науки о материалах состоит в том, что сложные структуры, как часто оказывается, поддаются описанию в терминах усеченных версий более обычных сеток. Правдоподобные гипотетические структуры, получение которых ведет к синтезу новых материалов, возникли из этого вида сеток. Замечательный обзор, из которого были взяты три приведенные выше примера, был сделан О'Кифом и др. (O'Keefe et al., 2000).

В качестве последнего примера рассмотрим одноузловую шестисвязную сетку, образованную ребрами упаковки седловидных многогранников, показанной на рис. 9.23г. Здесь кольца — ломаные шестиугольники и четырехугольники (многоугольники Петри октаэдра и тетраэдра соответственно). Шесть ребер вокруг вершины являются копланарными, так что усечение сетки дает трехсвязную сетку с 12-, 8-членными и плоскими 6-членными кольцами. Это сетка Уэллса  $6.8^2$  (рис. 8.28).

### 8.11. Сетки многогранников и лабиринтные графы

Многие сложные кристаллические материалы можно рассматривать в рамках упаковок многогранников и сеток, связанных с этими упаковками (Brunner, 1981; Senéchal & Fleck, 1998; O'Keefe, 1998). На рис. 8.2б каркасная структура цеолита FAU представлена ребрами бесконечного многогранника. Этот многогранник имеет форму лабиринта, в котором пустоты (усеченные октаэдры) связаны туннелями (гексагональными призмами). Топологически такая структура может быть охарактеризована *лабиринтным графом* — сеткой, узлы которой

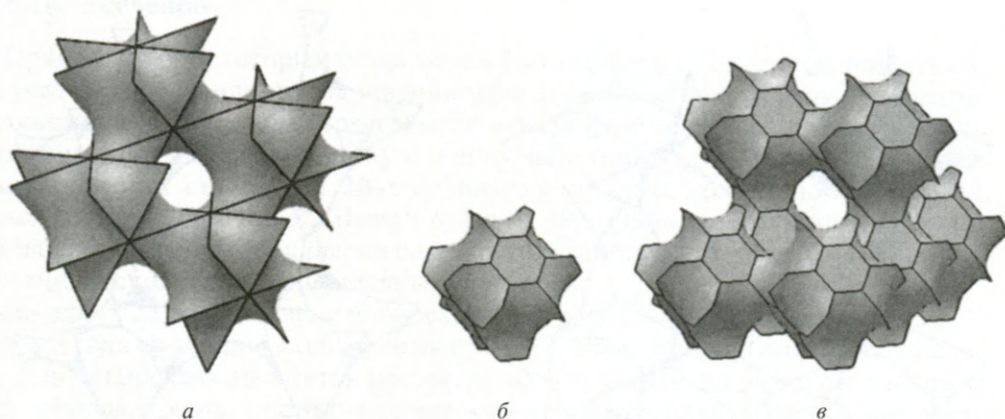


Рис. 8.28. (а) 6-связная сетка, состоящая из ребер 3D-замощения седловидным многогранником, грани которого — многоугольники Петри из тетраэдра и октаэдра; (б) седловидный многогранник, полученный из этой сетки усечением, состоит из ребер замощения многогранником 6.8.12; (в) упаковка усеченных многогранников дает 3-связную сетку 6.8<sup>2</sup>, описанную Уэллсом (Wells, 1977)

находятся в центрах пустот, а ребра тянутся вдоль туннелей. Фактически эта сетка является алмазной сеткой (D-сеткой). Лабиринтные графы являются важным инструментом для описания поверхностей, который мы рассмотрим в гл. 9.

Под термином *полиэдрическая сетка*, или полисетка, мы подразумеваем структуру, в которой многогранники центрированы на узлах некоторой сетки и связаны друг с другом, в результате чего либо образуются общие грани, либо формируются туннели вдоль ребер сетки. Несколько примеров полиэдрических сеток уже было рассмотрено в этой и в предыдущих главах. Например,  $\text{MoAl}_{12}$  на рис. 6.1 и  $\alpha$ -Мп на рис. 6.20 представлены как полиэдрические сетки. В обоих случаях лабиринтным графом является восьмисвязная объемно-центрированная кубическая (ОЦК) сетка. В случае  $\text{MoAl}_{12}$  узлами являются икосаэдры, ребрами — октаэдры; в  $\alpha$ -Мп узлами и ребрами являются усеченные тетраэдры. На рис. 8.2а представлен другой пример (сеть цеолита ЛТА). Лабиринтным графом для структуры является шестисвязная сетка. Узлы в форме усеченных октаэдров связаны туннелями в форме кубов.

Лабиринтным графом для бесконечных правильных многогранников Коксетера—Петри (рис. 8.1) как  $\{4, 6\}$ , так и  $\{6, 4\}$  является шестисвязная сетка примитивной кубической решетки (Р-сетка); для  $\{6, 6\}$  — алмазная сетка (D-сетка). Обратите внимание, что все туннели и узлы  $\{4, 6\}$  являются кубами, в то время как  $\{6, 4\}$  не имеет туннельных многогранников. Так как все кольца D-сетки плоские (все шестиугольники), узлы могут быть двух типов, которые чередуются, как атомы в цинковой обманке  $\text{ZnS}$ . К такому типу относится полиэдрическая сетка  $\{6, 6\}$ ; узловыми многогранниками являются тетраэдры и усеченные тетраэдры, при этом туннельные многогранники отсутствуют.

Уэллс (Wells, 1977) использовал полиэдрические сетки в построении бесконечных «правильных» многогранников. Напомним, что у правильных многогранников Коксетера и Петри (рис. 8.1) все грани правильные и конгруэнтные

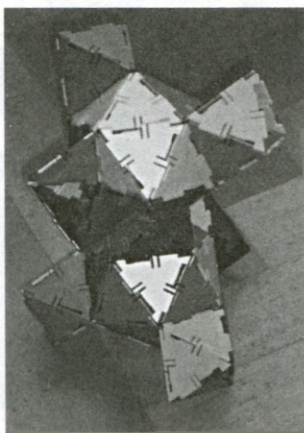


и все вершинные фигуры правильные и конгруэнтные — вершинные фигуры не являются, однако, плоскими. В расширительном определении «правильного» многогранника, данном Уэллсом, не требуется, чтобы вершинные фигуры были правильными — тем не менее они должны быть конгруэнтными. Уэллс нашел интересное множество таких «правильных» многогранников. Вставка XI, например, может рассматриваться как часть бесконечного правильного многогранника {3, 7}. Его лабиринт — D-сетка; икосаэдры центрированы на узлах, а октаэдры образуют туннели. Большое число структур может быть получено при использовании D-сетки в качестве лабиринта и при использовании правильных или полуправильных многогранников в качестве клеток вокруг узлов и туннелей. В простом примере, показанном на рис. 8.29, который появляется в структурах типа пирохлора, узловые многогранники, так же как и туннели, их соединяющие, представляют собой октаэдры.

### 8.12. Полисетки, содержащие единицы пирохлора

Структура минерала пирохлора может быть описана в рамках двух переплетенных полиэдрических D-сеток. Одна из них — полиэдрическая решетка из октаэдров (рис. 8.29). Дополнительная полиэдрическая D-сетка — каркас конфигурации соединенных вершинами тетраэдров, показанных на рис. 8.7. Конечная структура представлена на рис. 8.30. Октаэдрические вершины заняты атомами O и F. В центрах ребер октаэдров расположены Nb либо Ti; октаэдрические узлы пустые; тетраэдрические вершины заняты Na и Ca, а в центрах тетраэдров расположены атомы O и F. Найман и др. (Nyman et al., 1978) показали, что подобную структуру имеет множество кристаллических материалов. В  $W_3Fe_3C$ , например, октаэдрическая сетка состоит из W-октаэдров с атомами C в центре, а тетраэдры переплетенной с ней структуры замещаются *stellae quadrangulae* (четыrehлучевыми звездами) с атомами Fe, занимающими их вершины (рис. 8.31).

Структура одного и того же материала может быть описана двумя или более одинаково обоснованными геометрическими способами. Обобщенная структура пирохлора, обсуждавшаяся Найманом и Андерссоном и изображенная



Вставка XI. Модель фрагмента бесконечного «правильного» многогранника {3, 7} (изображение в цвете см. в Приложении)

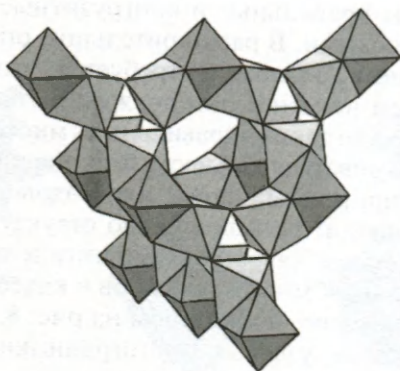


Рис. 8.29. D-сетка из октаэдров

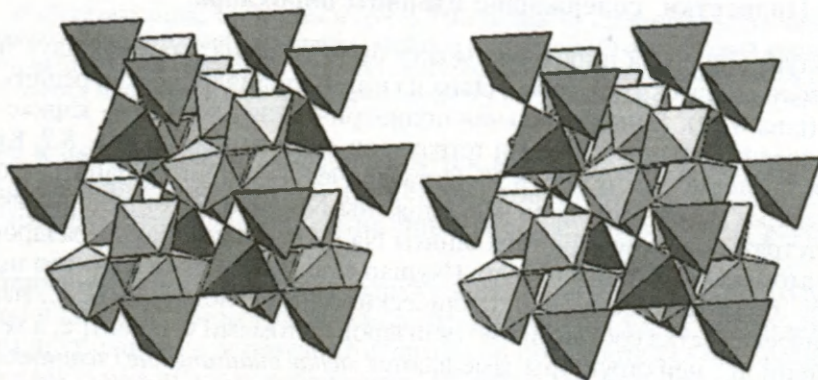
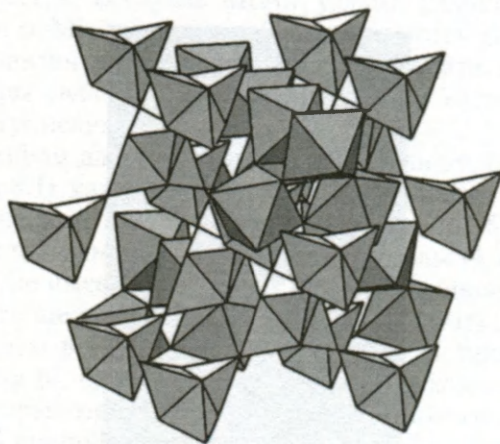


Рис. 8.30. D-сетка из октаэдров и дополнительная D-сетка из тетраэдров. Стереοизображения, иллюстрирующие структуру пирохлора

Рис. 8.31. Структура  $W_3Fe_3C$  и родственных материалов. Длина ребра *четырёхлучевых звезд (stellae quadrangulae)* составляет четыре пятых ребра октаэдров



на рис. 8.31, может быть также представлена как D-сетка кластеров структуры типа  $\gamma$ -латуни. Рисунок 8.32 еще раз показывает многогранник, соответствующий 26-атомному кластеру  $\gamma$ -латуни, описанному в разд. 6.4. Если длина ребра у центральной *четырёхлучевой звезды* несколько меньше, тогда ломаный шестиугольник, обозначенный белым, может быть инверсионно симметричным, что позволяет этим  $\gamma$ -единицам совместно упаковываться с образованием полиэдрической D-сетки (рис. 8.33). Конечная структура идентична структуре на рис. 8.31, дополнительная полисетка — D-сетка из октаэдров. Мы имеем пространственное заполнение  $\gamma$ -единицами и октаэдрами, как показано на рис. 8.34. Эта структура обнаруживается у большого числа сложных сплавов «типа  $Ti_2Ni$ ». В  $Ti_2Ni$  атомы никеля находятся в вершинах внутренних тетраэдров *четырёхлучевой звезды*, остальные занимает титан. На кубическую элементарную ячейку приходится 96 атомов.

Удивительной структурой, которую можно рассматривать как полиэдрическую сетку, является структура  $Mg_3Cr_2Al_{18}$ , описанная Найманом и др. (1978). Она демонстрирует, как зачастую очень сложные структуры могут быть пред-

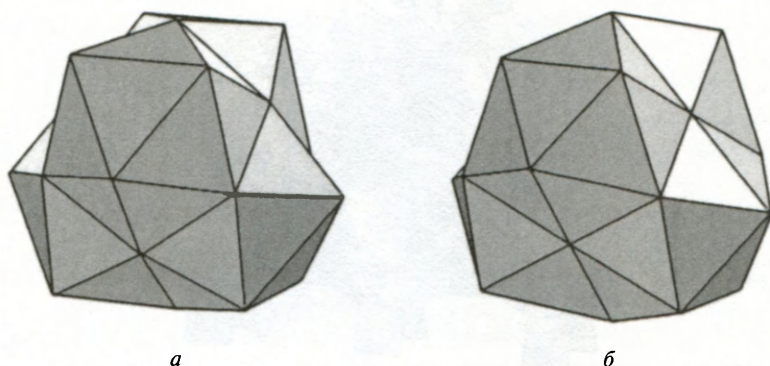


Рис. 8.32.  $\gamma$ -модуль в двух метрически слегка различных версиях: (а) в  $\gamma$ -латуни и (б) в близких пирохлору структурах, описанных Найманом и Андерссоном. В этой версии ломаные шестиугольники являются инверсионно симметричными

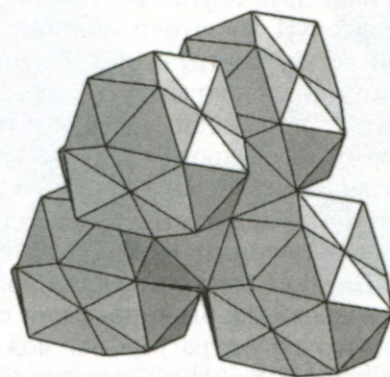


Рис. 8.33. Упаковка из пяти  $\gamma$ -модулей, приводящая к многогранной сетке D-типа

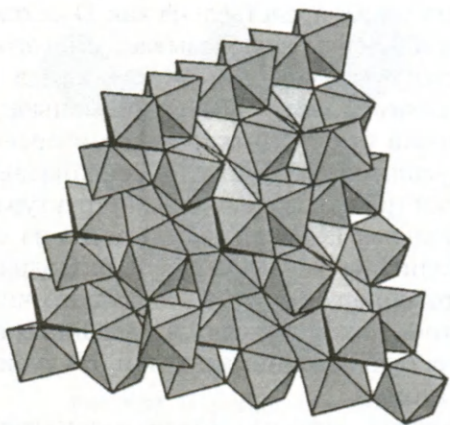
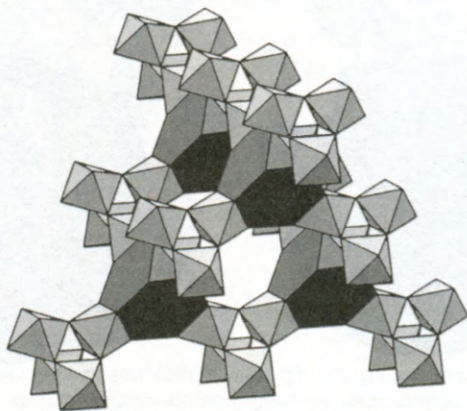


Рис. 8.34. Упаковка из  $\gamma$ -модулей и модулей пирохлора

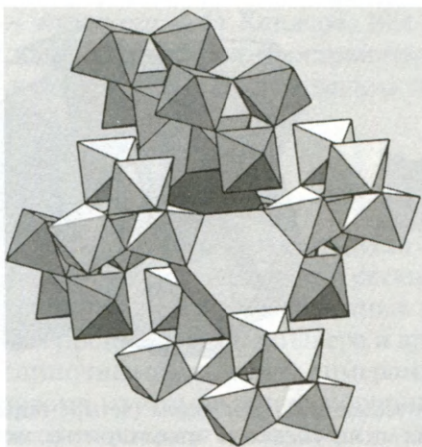


Вставка XII. D-сетка, в которой узлы — чередующиеся модули пирохлора и усеченные тетраэдры (изображение в цвете см. в Приложении)

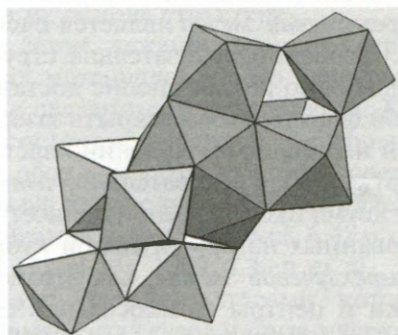
ставлены альтернативными, довольно сильно отличающимися друг от друга описаниями, дополняющими друг друга. Фактически пустоты вокруг полиэдрической сетки на вставке XII достаточно велики, чтобы приспособиться к другой полиэдрической сетке, конгруэнтной первой. Таким образом, две полиэдрические сетки могут переплетаться, не касаясь друг друга, как на вставке XIII. В фазе  $\text{MgCrAl}$ , описанной Найманом и Андерссоном, пустоты этой структуры имеют форму икосаэдров (как на вставке XIV). Эти икосаэдры удивительно близки к правильным.

Теперь вспомним, что тетраэдрический кластер из четырех икосаэдров, имеющих общую вершину, названный Крейнером и Франзеном (Kreiner & Franzen, 1995) L-единицей, может быть интерпретирован как кластер из пяти октаэдров и четырех икосаэдров (как было показано в разд. 6.7 и изображено на рис. 6.24). Мы видим, что структура  $\text{MgCrAl}$  может рассматриваться как D-сетка из L-единиц Крейнера—Франзена, соединенных вершинами, как тетраэдры в фазе Лавеса (вставка XV).

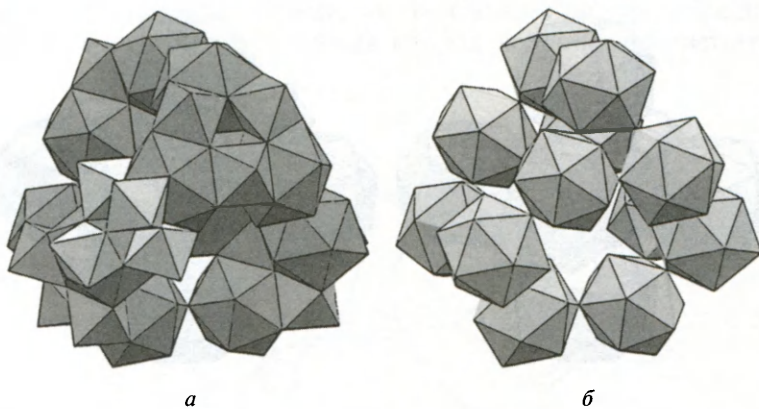




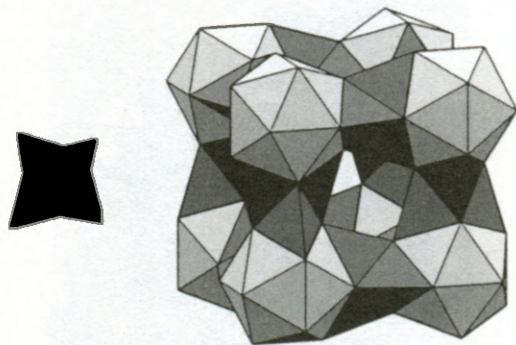
**Вставка XIII.** Две взаимопроницающие D-сетки многогранников (изображение в цвете см. в Приложении)



**Вставка XIV.** Икосаэдр, связывающий два модуля пирохлора (изображение в цвете см. в Приложении)

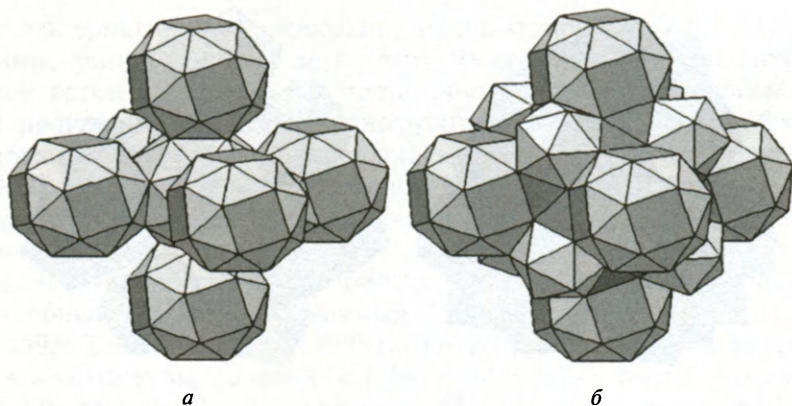


**Вставка XV.** (а) Структура  $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Al}_{18}$ , построенная из единиц пирохлора и икосаэдров; (б) икосаэдры образуют сетку из  $L$ -модулей (см. рис. 6.4), соединенных вершинами (изображение в цвете см. в Приложении)



**Вставка XVI.** Четырехлучевая звезда, *stella quadrangula* (четыре тетраэдра на гранях центрального тетраэдра) и (справа) сетка из икосаэдров и четырехлучевых звезд (изображение в цвете см. в Приложении)

Многие интерметаллиды имеют структуру каркасного типа, в которой *четырёхлучевые звезды* являются основными строительными блоками (Häussermann et al., 1998). *Четырёхлучевая звезда* является очень легко изменяющейся строительной единицей. Особенно показательна структура  $\text{NaZn}_{13}$ . Если три тетраэдра и икосаэдр делят одно ребро, вполне достаточно очень небольшого отклонения от правильной формы, чтобы закрыть зазоры между гранями. (Этот факт был уже рассмотрен ниже в представлении кластера Бергмана в качестве политетраэдрической структуры). Следовательно, *четырёхлучевая звезда* может осуществить связь между двумя икосаэдрами и полисетка может быть построена из икосаэдров, центрированных на примитивной кубической решетке и связанных с помощью *четырёхлучевой звезды*, как это показано на вставке XVI. Вершины этой полисетки и центры ее икосаэдров соответствуют позициям атомов Zn в структуре  $\text{NaZn}_{13}$  (Häussermann et al., 1998). Атомы Na находятся в образованных структурой больших «клетках». Каждый атом Na координирован 24 атомами Zn, и координационная оболочка имеет форму полуправильно-



**Вставка XVII.** (а) Разреженное расположение курносых кубов и (б) заполняющая пространство упаковка из тетраэдров, икосаэдров и курносых кубов как модель структуры  $\text{NaZn}_{13}$  (изображение в цвете см. в Приложении)



го многогранника 4.3<sup>5</sup> — *курносого куба* Кеплера. Вся структура может быть геометрически описана как заполняющая пространство упаковка тетраэдров, икосаэдров и курносых кубов (вставка XVII) с весьма незначительным отклонением от идеальной правильности.

### 8.13. Расширенные сетки

Два предыдущих раздела имели целью показать пути описания и понимания сложной структуры в рамках относительно простой сетки. В подобном описании узлы и ребра сетки представляют собой не одиночные атомы и связи, а более сложные субъединицы. Мы процитируем Шиндлера и др. (Schindler et al., 1999): «Вершины могут быть одиночными атомами, димерами, координационными многогранниками, кластерами из атомов или из координационных многогранников; ребра могут быть одиночными связями или наборами из нескольких химических связей ...». Оказывается, что лишь несколько простейших трех-, четырех- и (трех-, четырех)-связных сеток необходимо для описания огромного числа сложных кристаллических материалов, которые построены, словно на «лесах», на лежащей в их основе структуре.

Определение простых сеток, лежащих в основе структур сложных сплавов и других кристаллических материалов, часто выявляет близкие взаимосвязи между иным способом не связанными структурами. Как обсуждалось в гл. 6, многие сложные сплавы состоят из кластеров, построенных из вложенных друг в друга полиэдрических оболочек. Эти кластеры соединяются за счет обобществления атомов, образуя каркас или сетку из кластеров. Поразительными примерами являются описания  $\gamma$ -латуни (разд. 6.4) и  $\alpha$ -Mn (разд. 6.5).

Недавно был описан (Li et al., 1999; Chen et al., 2001) синтез материала (MOF-14) с необыкновенно крупными порами, который может за счет них адсорбировать большие количества газов и органических растворителей. Сетка  $Pt_3O_4$  имеет трех- и четырехсвязные вершины. Их усечение дает сетку, показанную на рис. 8.35. Структура MOF-14 может быть описана как структура, состоящая из двух таких сетей, причем переплетенных. На рис. 8.36 мы видим, как две переплетенные сетки лежат, соответственно, внутри двух лабиринтов поверхности  $P$ . В реальном материале каждая вершина соответствует моле-

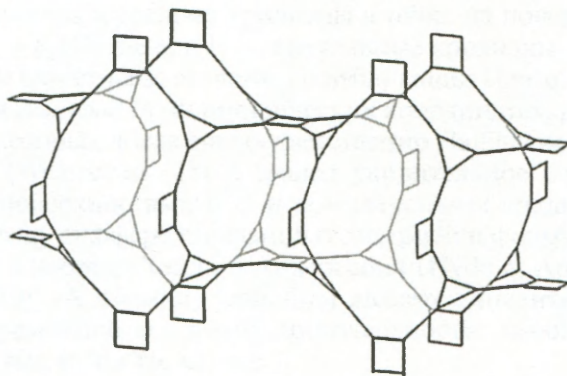


Рис. 8.35. Сетка, полученная усечением сетки  $Pt_3O_4$

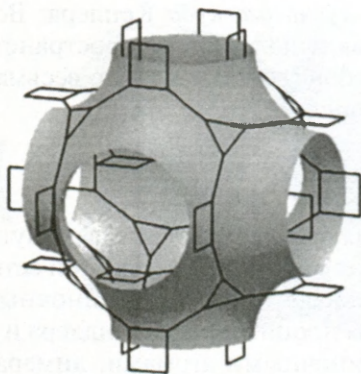


Рис. 8.36. Две переплетающиеся усеченные сетки  $Pt_3O_4$

кулярным единицам, а не отдельным атомам. Структура довольно стабильна благодаря переплетению. Пористость цеолитов определяет их практическую значимость для промышленности. Имеющаяся в настоящее время возможность дизайна и синтеза стабильных пористых материалов с гораздо более крупными порами значительно расширит, как ожидается, область их применения (Ferey, 2001; Davis, 2002).

Подход к пониманию и описанию сложных структур, основанных на сетках, сформированных из кластеров, был разработан Андерссоном (Andersson, 1978), Найманом и Андерссоном (Nyman & Andersson, 1978; 1979), Хеллнером и Кох (Helner & Koch, 1981), Чаботом и др. (Chabot et al., 1981) и Найманом и Хайдом (Nyman & Hyde, 1981).



## ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ

### 9.1. Минимальные поверхности

В этой главе мы будем рассматривать непрерывные гладкие поверхности с симметриями, описываемыми пространственными группами. Большинство литературных источников по *трижды периодическим* поверхностям посвящено *минимальным поверхностям* (TPMS, Triply Periodic Minimal Surfaces). Минимальные поверхности встречаются в природных структурах в разных облициях. Так, TPMS наблюдались в виде интерфейсов, например в липидных бинарных слоях и блок-сополимерах (Mackay, 1990; 1993; Gozdz & Holyst, 1996). Более того, интересные геометрические взаимоотношения существуют между построением атомов в кристаллических веществах и TPMS (von Schnering & Nesper, 1987; Hyde et al., 1996; Klinowski et al., 1996; Ozin, 1999; Hyde & Ramsden, 2000a, b; Hyde & Ramsden, 2003).

Этот раздел носит вводный характер и не будет касаться периодичности. Его цель — кратко представить несколько ключевых свойств минимальных поверхностей.

Математическая теория минимальных поверхностей лежит за рамками данной работы; для знакомства с предметом прекрасно подойдет книга Оссермана (Osserman, 1986), а подробное изложение этой сложной темы можно найти в работе Ницше (Nitsche, 1989). Проблема математического определения формы поверхности наименьшей площади с данной замкнутой кривой в качестве границы (например, мыльная пленка, покрывающая проволочную петлю) известна как «проблема Плато» (Plateau, 1893; Almgren, 2001; Brakke, 2001). Читатели, интересующиеся основами дифференциальной геометрии, могут обратиться, например, к работам Коксетера (Coxeter), 1969; 1989; Лорда и Вильсона (Lord & Wilson), 1984; Хайда и др. (Hyde et al.), 1996. Здесь следует упомянуть, что *минимальные поверхности являются поверхностями с нулевой средней кривизной*. Гауссова и средняя кривизны в точке на поверхности в  $E_3$  равны  $K = k_1 k_2$  и  $H = (k_1 + k_2)/2$ , где  $k_1$  и  $k_2$  — две главные кривизны. Две минимальные поверхности были известны за столетие до публикации Плато. Они представляют собой *катеноид* и *геликоид* (в цилиндрических координатах,  $\rho = \cosh(z)$  и  $z = \phi$ ), минимальность которых доказана соответственно Лапласом и Меснье.

Вейерштрасс (Weierstrass, 1866) нашел удивительное соответствие между минимальными поверхностями в  $E_3$  и комплексными аналитическими функциями. (Связь между дифференциальной геометрией и формулой Вейерштрасса рассматривается в работах Хайда и Андерссона (Hyde & Andersson, 1985) или Хайда (Hyde, 1989)). А именно, если  $F(\omega)$  является аналитической функцией комплексной переменной  $\omega = u + iv$ , то поверхности, заданные параметрическими формами  $\mathbf{r}(u, v)$  и  $\mathbf{r}'(u, v)$ , где

$$\mathbf{r}(u, v) + i\mathbf{r}'(u, v) = \int_{\omega} F(\omega)\mathbf{n}(\omega)d(\omega), \quad \mathbf{n}(\omega) = (\omega - \omega^2, i(\omega + \omega^2), 2\omega),$$

являются минимальными поверхностями. Две поверхности,  $r$  и  $r'$ , называются *сопряженными*. Из данной минимальной поверхности можно получить бесконечное семейство минимальных поверхностей, применив к нему *преобразование Бонне* (Bonnet, 1853), которое, в рамках функции Вейерштрасса  $F$ , выражается просто как  $F \rightarrow e^{\theta} F$ . Для  $\theta = \pi/2$  мы получаем сопряженную поверхность. Однопараметрическое семейство поверхностей, получаемое изменением  $\theta$  от 0 до  $\pi/2$ , обладает замечательными свойствами. Все эти поверхности являются *метрически* идентичными — непрерывная деформация представляет собой *изгибание* поверхности. К тому же, направление нормали от каждой точки к поверхности остается неизменным для всего ряда, и окрестность каждой точки делает поворот вокруг нормали на угол Бонне  $\theta$ . Катеноид и геликоид дают простой пример сопряженной пары. Некоторые из промежуточных поверхностей, получающихся в результате последовательного применения преобразования Бонне, показаны на рис. 9.1.

Две специальные категории *геодезических линий* на минимальной поверхности связаны с симметрией поверхности. Если часть границы участка минимальной поверхности является прямой линией, то полная минимальная поверхность содержит всю линию и является инвариантом при повороте на  $180^\circ$  вокруг этой линии, а если минимальная поверхность встречается с плоскостью под прямыми углами, тогда отражение в плоскости является симметрией поверхности. Эти два особых типа геодезических линий — прямые линии и планарные геодезические линии — меняются местами у поверхности и у сопряженной ей поверхности.

В общем случае минимальные поверхности, полученные из произвольной функции Вейерштрасса  $F(\omega)$ , будут иметь самопересечения. Особый интерес представляют минимальные поверхности  $E_3$ , которые могут быть аналитически бесконечно расширены без самопересечения. Катеноид и геликоид принадлежат к этой категории, промежуточные между ними поверхности — нет. На рис. 9.2 представлены только два примера других известных минимальных поверхностей без самопересечения. Теперь известно большое число TPMS без самопересечения. Их рассмотрение — главная тема последующих разделов.

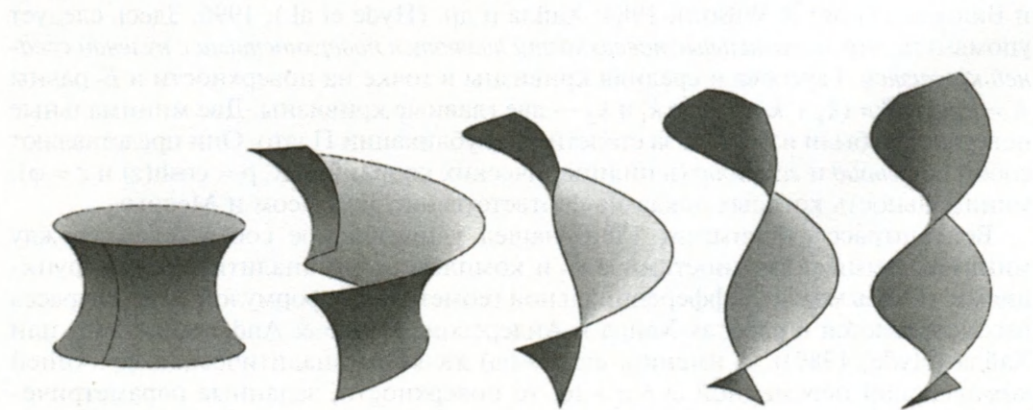
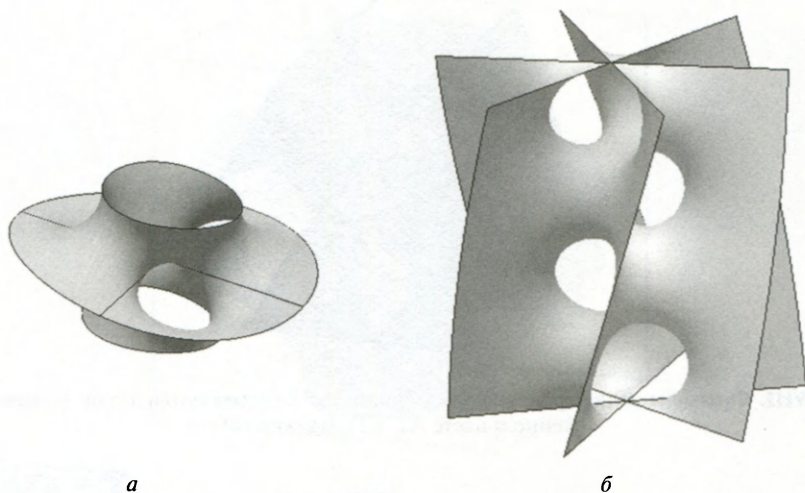


Рис. 9.1. Катеноид ( $\theta = 0$ ) и поверхности, полученные из него путем трансформации Бонне:  $\theta = \pi/8$ ,  $\theta = \pi/4$ ,  $\theta = 3\pi/8$  и геликоид ( $\theta = \pi/2$ )





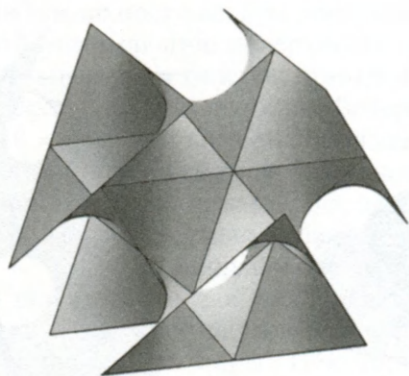
**Рис. 9.2.** Минимальные поверхности без самопересечения: (а) Центральный фрагмент поверхности Коста (Costa 1982; 1984; Hoffman 1987). Поверхность имеет две оси второго порядка (существуют варианты с разным количеством осей второго порядка). Ее можно изобразить, если представить, что катеноид рассечен плоскостью, а окружность пересечения замещена «туннелем»; (б) минимальная поверхность Карчера (Karcher, 1989b). Она может быть представлена в виде трех геликоидов, пересекающихся по их общей оси, с линией пересечения, замещенной системой туннелей. Более простая минимальная поверхность, связанная подобным способом с парой пересекающихся плоскостей, — это одномерно периодическая минимальная поверхность Шерка (Scherk, 1834)

## 9.2. Шварц и Неовиус

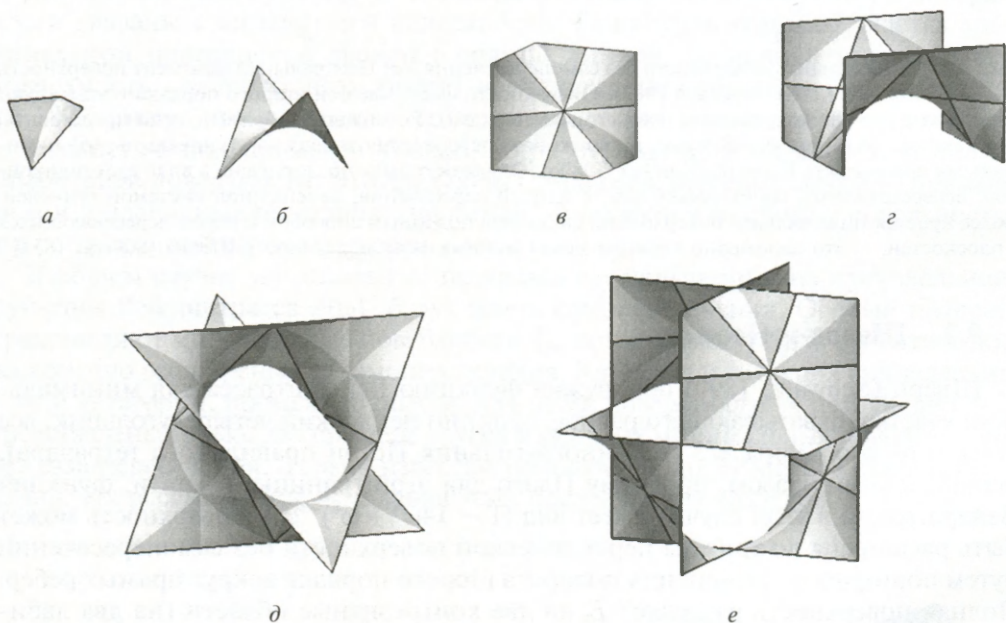
Шварц (Schwarz, 1890) обнаружил функцию Вейерштрасса для минимального участка, охватывающего равносторонний неплоский четырехугольник, все углы которого равны  $\pi/3$  (т.е. многоугольник Петри правильного тетраэдра), решив, таким образом, проблему Плато для этой границы. (Кстати, функция Вейерштрасса в этом случае имеет вид  $(1 - 14\omega^4 + \omega^8)^{-1/2}$ .) Поверхность может быть расширена до трижды периодической поверхности без самопересечений путем повторного применения поворота второго порядка вокруг прямых ребер. Полная поверхность разделяет  $E_3$  на две конгруэнтные области (на два лабиринта), топологическая конфигурация которых может быть описана лабиринтными графами. Пара лабиринтных графов — это «двойная алмазная» сетка (рис. 8.22); соответственно поверхность называется  $D$ -поверхностью. Часть ее, показанная на вставке XVIII, состоящая из 18 четырехугольников Шварца, окружает каждый узел лабиринтного графа.

Участок четырехугольника Шварца — это порождающий участок для  $D$ -поверхности. Вообще говоря, *порождающий участок* для TPMS — это участок поверхности, ограниченный прямыми ребрами, так что вся поверхность генерируется повторными поворотами второго порядка. Примеры порождающих участков для  $D$ -поверхности показаны на рис. 9.3.

Шварц открыл также  $P$ -поверхность, элементарная ячейка которой представлена на рис. 9.4. Наименьший порождающий участок для  $P$  — четырех-



**Вставка XVIII.** Фрагмент  $D$ -поверхности, состоящий из 18 четырехугольников Шварца (изображение в цвете см. в Приложении)



**Рис. 9.3.** Порождающие участки для  $D$ -поверхности: (а) наименьший порождающий участок; (б) четырехугольник Шварца, перекрывающий многоугольник Петри правильного тетраэдра; (в) многоугольник Петри куба; (г) восьмиугольный участок; (д) катеноидо-подобный участок, охватывающий два равносторонних треугольника и (е) элементарная ячейка  $D$ -поверхности

угольник с двумя углами  $\pi/2$  и двумя —  $\pi/3$ . На рис. 9.5 показано несколько более крупных порождающих участков.

Две другие TPMS, найденные Шварцем, и одна — студентом Шварца Неовиусом (Neovius, 1883), изображены на рис. 9.6.

После пионерских работ Шварца и Неовиуса очень долгое время не было дальнейшего прогресса в изучении TPMS. Стессман (Stessmann, 1934) использовал метод Шварца, чтобы найти функцию Вейерштрасса для тех TPMS, кото-



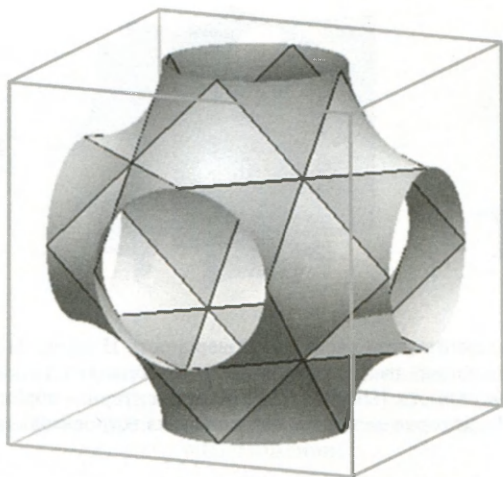


Рис. 9.4. Элементарная ячейка  $P$ -поверхности. Ограничивающий куб состоит из плоскостей зеркального отражения

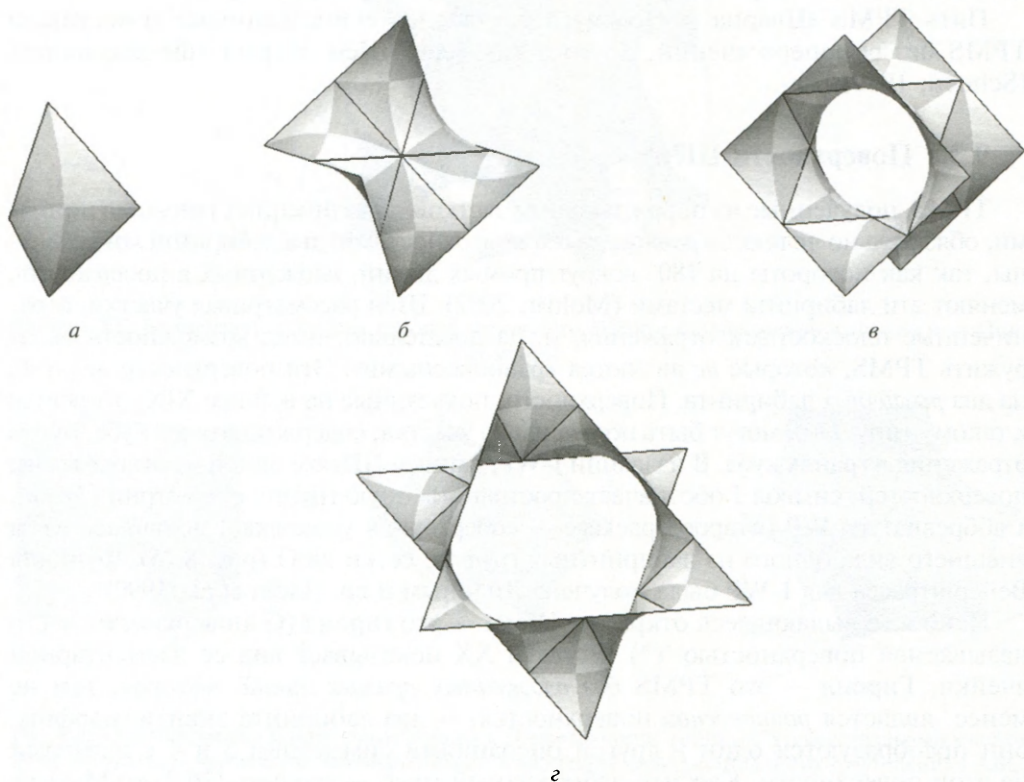
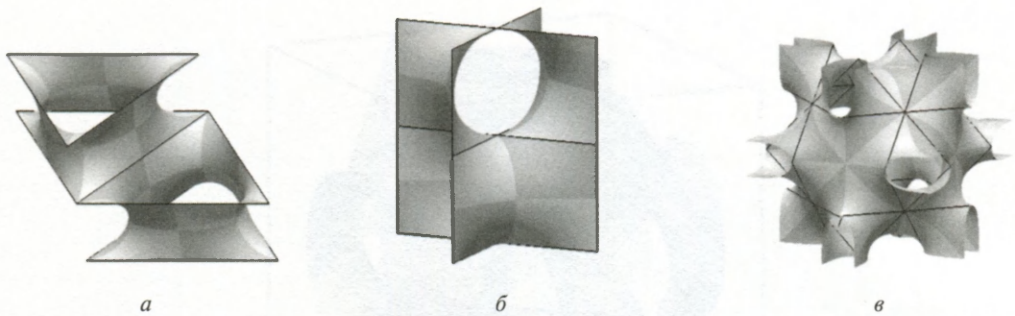


Рис. 9.5. Порождающие участки для  $P$ -поверхности: (а) наименьший порождающий участок; (б) равносторонний ломаный шестиугольник с углами  $\pi/3$  (многоугольник Петри правильного октаэдра); (в) квадратный катеноидо-подобный порождающий участок и (г) катеноидо-подобный порождающий участок



**Рис. 9.6.** (а) Содержимое элементарной ячейки  $H$ -поверхности Шварца. Порождающий участок катеноидо-подобный, охватывающий два равносторонних треугольника; (б) содержимое элементарной ячейки тетрагональной поверхности Шварца  $CLP$ ; (в) элементарная ячейка поверхности Неовиуса  $C(P)$  («дополнение» к  $P$ ), которая имеет тот же каркас из встроенных прямых линий, что и  $P$

рые имеют прямолинейные четырехугольные порождающие участки. Их всего шесть (результат, установленный Шёнфлисом); две из них — это, конечно,  $D$  и  $P$ , остальные четыре имеют прямолинейные самопересечения.

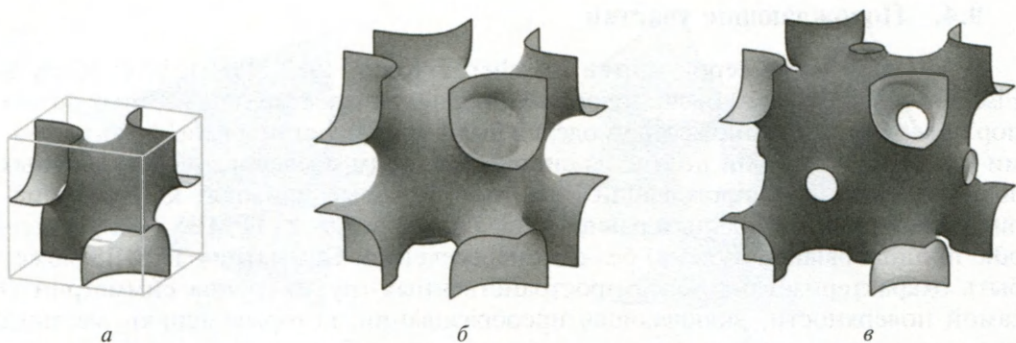
Пять TPMS Шварца и Неовиуса оставались единственными известными TPMS без самопересечений, до того как Алан Шён открыл еще двенадцать (Schoen, 1970).

### 9.3. Поверхности Шёна

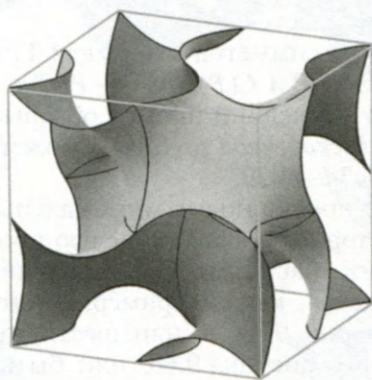
TPMS, полученные из порождающих участков, ограниченных прямыми линиями, обязательно являются *равновесными* поверхностями: два лабиринта конгруэнтны, так как повороты на  $180^\circ$  вокруг прямых линий, вложенных в поверхность, меняют эти лабиринта местами (Molnár, 2002). Шён рассматривал участки, ограниченные плоскостями отражения, и, следовательно, имел возможность обнаружить TPMS, которые *не* являются «равновесными». Эти поверхности делят  $E_3$  на два *различных* лабиринта. Поверхности, показанные на вставке XIX, относятся к такому типу. Они могут быть получены из участка, содержащегося в кубе, путем отражения в гранях куба. В названии I-WP, данном Шёном одной из открытых им поверхностей, символ I обозначает пространственную группу симметрии ( $Im\bar{3}m$ ), а аббревиатура WP (wrapped package — «оберточная упаковка») появилась из-за внешнего вида одного из лабиринтных графов, сетки NbO (рис. 8.25). Функция Вейерштрасса для I-WP была получена Лидиным и др. (Lidin et al., 1990).

Наиболее выдающееся открытие Шёна — это гироид (G-поверхность, часто называемая поверхностью  $Y^*$ ). Вставка XX показывает вид ее элементарной ячейки. Гироид — это TPMS без вложенных прямых линий, которая, тем не менее, является *равновесной* поверхностью — два лабиринта энантиоморфны, они преобразуются один в другой операциями симметрии  $\bar{3}$  и 4 с центрами на этой поверхности. Каждый лабиринтный граф — это сеть (10,3)-а. Мы уже упоминали, что поверхности  $P$  и  $D$  являются сопряженными. Удивительно, что однопараметрическое семейство поверхностей, заданное трансформацией Бонне между  $D$  ( $\theta = 0^\circ$ ) и  $P$  ( $\theta = 90^\circ$ ), дает гироид при  $\theta = 38,015\dots^\circ$  (рис. 9.7).

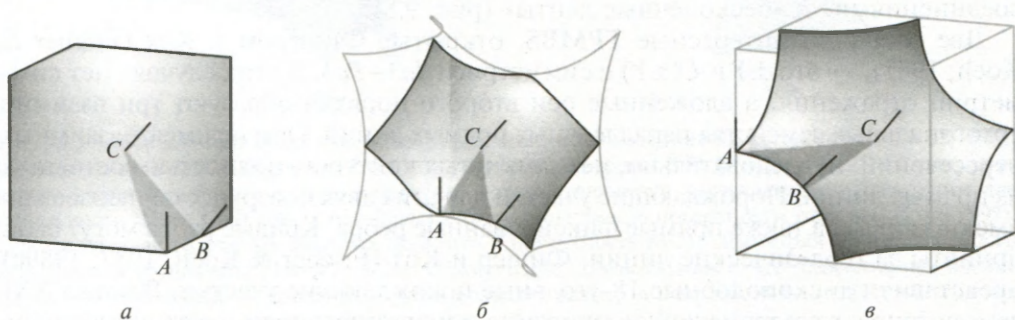




**Вставка XIX.** Три порождаемые отражениями TPMS, открытые Аланом Шёном: (а) 1/8 элементарной ячейки FRD; (б) элементарная ячейка IWP; (в) ОСТО (во всех трех случаях грани ограничивающих кубов являются плоскостями зеркального отражения) (изображение в цвете см. в Приложении)



**Вставка XX.** Элементарная ячейка гироида, открытого Шёном (изображение в цвете см. в Приложении)



**Рис. 9.7.** Трансформация Бонне, примененная к  $D$ -поверхности: (а) ( $\theta = 0^\circ$ ) гексагональный участок  $D$ -поверхности с нормальми, обозначенными в вершинах фундаментального треугольника  $ABC$ ; (б) ( $\theta = 38.015\dots^\circ$ ) гексагональный участок на гироиде (более крупный шестиугольник, обозначенный тонкими линиями, — часть поверхности, содержащейся в 1/8 элементарной ячейки) и (в) ( $\theta = 90^\circ$ ) гексагональный участок  $P$ -поверхности. Нормали  $A$ ,  $B$  и  $C$  остаются без изменений, и поверхность поворачивается вокруг них на угол  $\theta$ . Прямые линии и кривые, лежащие в плоскостях симметрии, поменялись между (а) и (в)

### 9.4. Порождающие участки

В замечательной серии статей (Fischer & Koch, 1987; 1989a, b, c; Koch & Fischer, 1988; 1989a, b) было подробно описано множество неизвестных до сих пор поверхностей и множество моделей было проиллюстрировано фотографиями моделей. Они были получены систематическим исследованием различных возможностей для порождающих участков, которые приводят к трижды периодическим минимальным равновесным поверхностям (TPMBS — triply periodic minimal balance surfaces) без самопересечений. Симметрия TPMBS может быть охарактеризована *парой* пространственных групп: группа симметрии  $G$  самой поверхности, включающая преобразования, которые меняют местами две стороны поверхности (и, следовательно, два лабиринта), и группа симметрии *одного* лабиринта — подгруппа  $H$  группы  $G$  индекса 2. Структура прямых линий, вложенных в поверхность, — это набор осей второго порядка, которые принадлежат  $G$ , но не  $H$ . Кох и Фишер (Koch & Fischer, 1988) представили полный перечень всех возможных пар  $G-H$ , не противоречащих существованию TPMBS. Таких пар насчитывается 547.

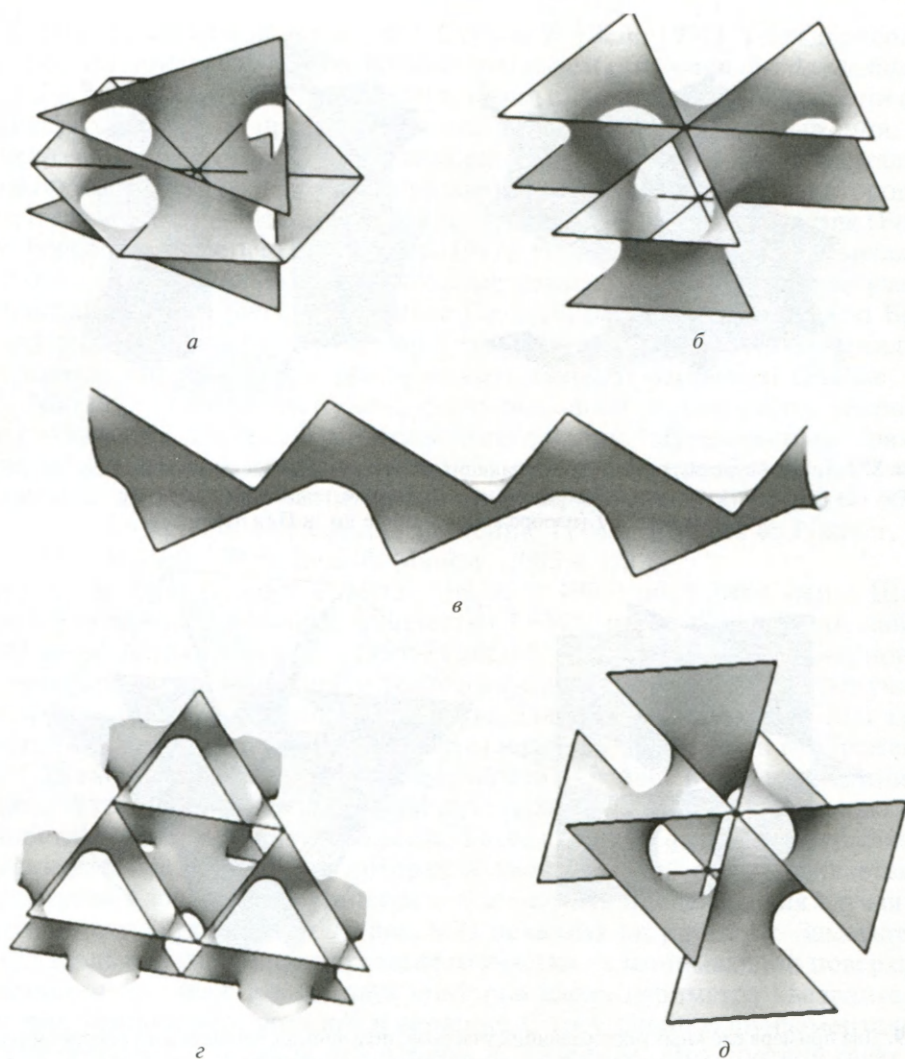
В частности, пары групп симметрии  $G-H$  для TPMBS Шварца и Неовиуса следующие:  $D$ :  $Pn\bar{3}m-Fd\bar{3}m$ ,  $P$  и  $C(P)$ :  $Im\bar{3}m-Pm\bar{3}m$ ,  $H$ :  $P6_3/mmc-P6m2$ ,  $CLP$ :  $P4_2/mcm-P4_2/mcm$ . (Этот последний пример обращает внимание на тот факт, что истинная подгруппа *бесконечной* группы  $G$  может быть изоморфна  $G$ ). Гиронд имеет симметрию  $Ia\bar{3}d-I4_132$ .

Таким образом, метод поиска новых минимальных поверхностей сводится к изучению сеток осей второго порядка с целью проверить, могут ли они соединяться порождающими участками. Порождающий участок топологически может быть подобен «диску», как, например, многоугольные участки для  $D$  на рис. 9.3a–г, для  $P$  на рис. 9.3a, б, или шестиугольный участок для  $CLP$ , образующий одну четверть рисунка 9.6б, или быть «катеноидо-подобным», например, как участки, соединяющие пары равносторонних треугольников для  $D$ ,  $P$  или  $H$ . Другие возможности — это «разветвленные катеноиды», «многожественные катеноиды (multiple catenoids-MCs)», «катеноиды с трубчатыми соединениями» и «бесконечные ленты» (рис. 9.8).

Две особенно интересные TPMBS, открытые Фишером и Кох (Fischer & Koch, 1987), — это  $\pm Y$  и  $C(\pm Y)$  с симметрией  $Ia\bar{3}-Pa\bar{3}$ . В этих случаях нет симметрии отражения, а вложенные оси второго порядка образуют три взаимно ортогональных семейства параллельных прямых линий. Они не имеют взаимных пересечений, и, следовательно, нет замкнутых контуров, полностью состоящих из прямых линий. Порождающие участки для этих двух поверхностей неизбежно имеют кривые, а также прямые фиксированные ребра. Кривые ребра могут быть приняты за геодезические линии. Фишер и Кох (Fischer & Koch, 1987; 1989c) представили дископодобные 18-угольные порождающие участки. Вставка XXI демонстрирует альтернативное описание с использованием девятиугольников и девятиугольных катеноидов. Часть поверхностей, показанных на рисунке, относится к кубу, соответствующему одной восьмой части элементарной ячейки. Восемь вершин куба являются центрами инверсии (фактически, центрами симметрии  $3$ ), лежащими на поверхностях.

Кроме двенадцатиугольника, образующего границы порождающего участка для поверхности  $S$  (Fischer & Koch, 1987), единственными возможными ко-



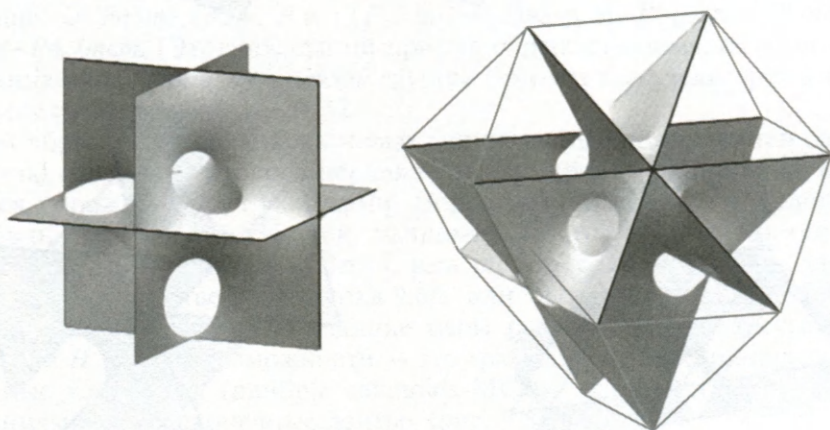


**Рис. 9.8.** Выбор порождающих участков: (а) разветвленный катеноид  $BC1$  (симметрия  $P6_322-P6_3$ ); (б) поверхность  $MC1$  ( $P6_3/mmc-P62m$ ); (в) бесконечная лента  $ST1$  ( $P6_322-P6_422$ ); (г) три катеноида с присоединением в виде раструбов, которые являются порождающими участками для поверхности Шёна  $C(H)$  ( $P6_3/mmc-P6m2$ ) и (д) разновидность поверхности типа  $MC$  (Lord 1997), перекрывающая те же слои двойных осей, что и поверхность  $MC1$ ; симметрия этой поверхности описывается группами  $P31m-P31m(2c)$ . Обозначение (2с) показывает, что элементарная ячейка с группой симметрии  $H$  имеет в два раза больший размер в направлении  $c$ , чем элементарная ячейка с группой симметрии  $G$

нечными каркасами из прямых линий, способными быть затянутыми частью ТРМБС с кубической симметрией, являются конфигурации ребер седловидных многогранников, изображенных на рис. 9.23. Заметьте, что грани этих многогранников являются порождающими участками для ТРМБС:  $P$  и  $C(P)$  для 9.23а,  $D$  и  $C(D)$  Шёна для 9.23б,  $D$  для 9.23в,  $D$  и  $P$  для 9.23г. Другие ТРМБС



**Вставка XXI.** (а) Два девятиугольных порождающих участка в  $1/8$  элементарной ячейки поверхности  $S(\pm Y)$  и (б) два девятиугольника, охваченные «катеноидо-подобным» порождающим участком поверхности  $\pm Y$  (изображение в цвете см. в Приложении)



**Рис. 9.9.** Два примера сложных порождающих участков, полученных необычными способами охвата каркаса из ребер седловидных многогранников

соответствуют более сложным соединениям ребер седловидных многогранников (рис. 9.9).

### 9.5. Фундаментальные участки

Как было упомянуто в гл. 3, *Международные таблицы по кристаллографии* (Hahn, 1995) определяют «асимметрическую единицу» для каждой пространственной группы  $G$  как многогранную область, которая, будучи размноженной действием группы, заполняет  $E_3$ . Трехмерно периодические сетки или трижды периодические поверхности, например, могут быть изучены и классифицированы с использованием части структуры, лежащей внутри асимметрической единицы. По-видимому, этот метод не использовался интенсивно для случая



сеток (тем не менее см. Schoen, 1967; Goetzke & Klein, 1991). Трижды периодические поверхности могут быть определены путем описания *фундаментального участка* в пределах асимметрической единицы. Во многих случаях грани асимметрической единицы представляют собой либо плоскости отражения, либо грани, разделенные осью второго порядка. В таких случаях фундаментальным участком для TPMS является многоугольник, ограниченный осями второго порядка и геодезическими линиями, лежащими на зеркальных плоскостях (Fogden, 1994; Fogden & Haeblerlein, 1994; Lord, 1997). На рис. 9.3–9.6 фундаментальные участки — это треугольники, на которые разделены порождающие участки.

Программное обеспечение «Surface Evolver», разработанное Кеном Бракке и доступное для свободной загрузки с его веб-сайта, является универсальным средством изучения конфигураций минимальной поверхности (Brakke, 1992; 1996; Mackay, 1994). В частности, с его помощью можно найти (используя метод конечного элемента) минимальный участок, ограниченный прямыми линиями и зеркальными плоскостями, и применить преобразования, чтобы показать более крупные части конечной поверхности. Программное обеспечение широко использовалось для изучения TPMS (Karcher & Polthier, 1996; Lord, 1997; Mackay, 2000; Lord & Mackay, 2003 и т.д.).

Фогден и Хайд (Fogden & Hyde, 1992a, b; 1993) обобщили метод Шварца и проанализировали большое количество TPMS, их методами были найдены новые разновидности (Fogden, 1994; Fogden & Haeblerlein, 1994). Исходной точкой является знание нормалей и углов в вершинах фундаментального участка, ограниченного прямыми ребрами и отражающими плоскостями. Мы кратко опишем их метод. Заметьте, что поверхность в  $E_3$  может быть отображена на сферу  $S_2$ , так что каждая точка  $p$  поверхности перейдет в точку на единичной сфере с вектором положения  $\mathbf{n}$ , совпадающим с единичной нормалью к поверхности в точке  $p$ . Это отображение Гаусса. Затем сфера стереографически отображается на плоскость, которая в свою очередь рассматривается как комплексная плоскость координаты  $\omega = u + iv$ . Эта процедура для случая шестиугольного участка  $D$ ,  $G$  и  $P$  (рис. 9.7) показана на рис. 9.10. Заметьте, что контур вдоль периметра шестиугольного участка на минимальной поверхности представлен на сфере в виде двух контуров вдоль периметра квадранта сферы и что, равноценно, угол  $\pi/6$  в вершине  $C$  треугольного фундаментального участка становится равным  $\pi/3$  в точке  $C$  на сфере. Это соответствует тому факту, что точка  $C$  на минимальной поверхности является *плоской точкой* (Koch & Fischer, 1990), а точка  $C$  на рис. 9.10b является *точкой ветвления* функции Вейерштрасса. (Плоская точка на поверхности — это точка, где гауссова кривизна равна нулю.) Порядки плоских точек на минимальной поверхности и порядки точек ветвления ее функции Вейерштрасса совпадают. Нахождение функции Вейерштрасса TPMS — это, по существу, вопрос идентификации и классификации ее плоских точек и нормалей к этим точкам и последующего строительства аналитической функции с точками ветвления указанных порядков в указанных положениях.

## 9.6. Ромбические, тригональные и тетрагональные варианты

Преобразование Бонне порождает однопараметрическое семейство минимальных поверхностей из заданной минимальной поверхности. За редким

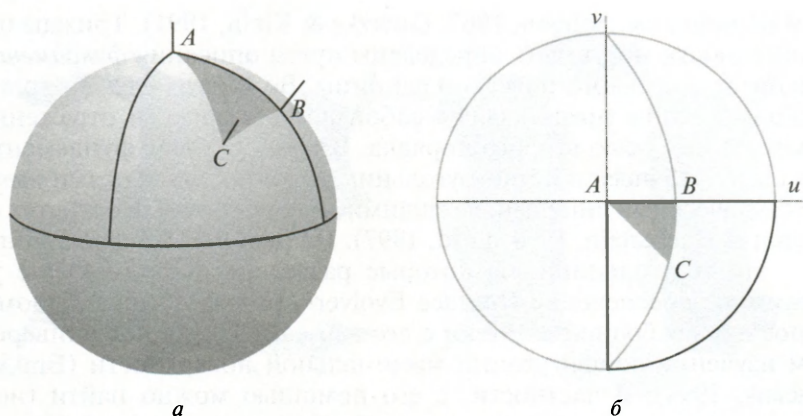


Рис. 9.10. (а) Преобразование Гаусса участка поверхности. Получающееся изображение одинаково для поверхностей  $P$ ,  $G$  и  $D$ , поскольку нормали к поверхности одинаковы во всех трех случаях; (б) стереопроекция изображения преобразования Гаусса. Функция Вейерштрасса для  $D$  (или  $G$ , или  $P$ ) имеет точку ветвления в  $C$

исключением (как, например, наша тройка  $D$ ,  $G$ ,  $P$ ), полученные поверхности имеют крайне сложные самопересечения. Тем не менее границы фундаментальных участков TPMS и сопряженной ей ( $\theta = \pi/2$ ) связаны интересным образом: длины ребер сохраняются, а прямые ребра заменяются ребрами, лежащими на зеркальных плоскостях, и наоборот. Карчер использовал это свойство сопряженных фундаментальных участков и разработал метод («метод сопряженных контуров») получения полезной информации о метрических свойствах минимальной поверхности, даже когда сопряженная поверхность самопересекающаяся (Karcher, 1989a, b; Karcher & Polthier, 1996).

Другой тип семейства поверхностей получается изменением пропорций элементарной ячейки. TPMS, полученные таким путем, являются *топологически эквивалентными*, но имеют разные метрические свойства. Примеры ромбических вариантов поверхности  $P$  показаны на рис. 9.11.

Каждая TPMS с тетрагональной, тригональной или гексагональной симметрией существует в бесчисленных вариантах в зависимости от соотношения  $c/a$  основной решетки — всегда с критической величиной  $c/a$ , вне которой не существует никакая минимальная поверхность, так как две границы не могут быть охваченными «катеноидо-подобной» поверхностью, если они слишком далеки друг от друга (Lidin, 1988). Для  $c/a$  ниже критической величины существуют две метрически различные TPMS с одинаковой пространственной группой симметрии и топологией; «катеноидо-подобные» туннели с более узкой горловиной менее стабильны.

В частности, каждая TPMS с *кубической* симметрией является членом двух бесконечных семейств; семейство тетрагональных поверхностей получается изменением масштаба решетки вдоль направления  $[100]$ , а семейство тригональных поверхностей — вдоль  $[111]$ . Например, наблюдение двух «катеноидо-подобных» участков, охватывающих пару равносторонних треугольников (рис. 9.3д и 9.5е), показывает, что  $D$  и  $P$  являются двумя особыми членами



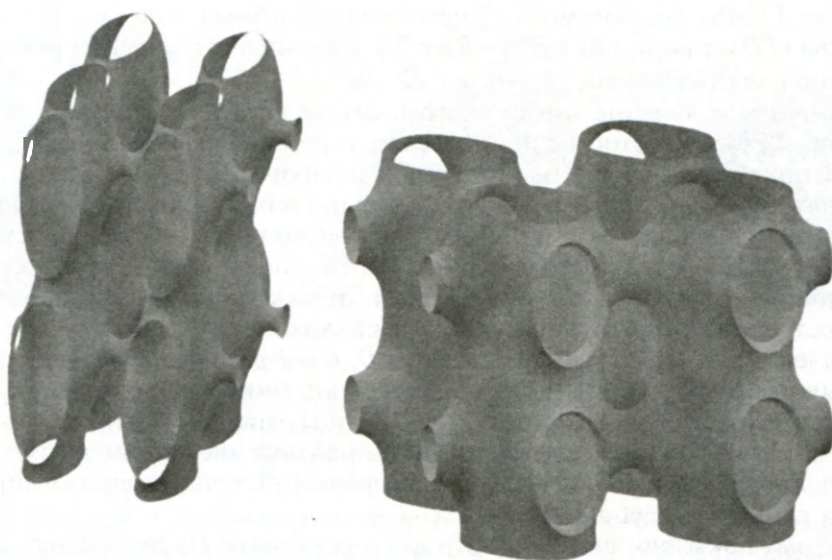


Рис. 9.11. Ромбические варианты поверхности  $P$

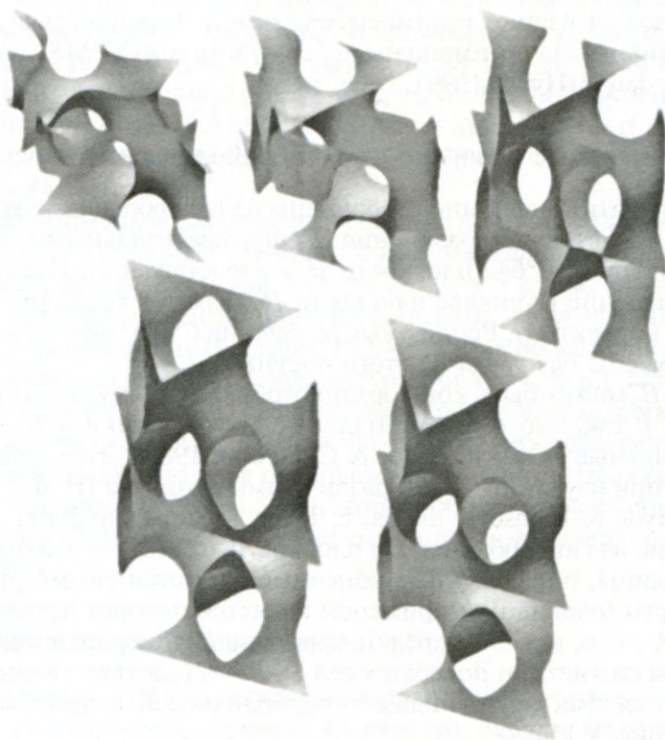


Рис. 9.12. Последовательность TPMS, идущая от гироида к тригональному варианту  $D$  (или  $P$ ). Иллюстрации — фрагменты поверхностей в пределах элементарной ячейки базовой гексагональной решетки

семейства TPMS, имеющими в общем случае тригональную симметрию. Это семейство  $rPD$  с симметрией  $R3m-R3m(2c)$ . Отношение  $c/a$  для особых случаев  $D$  и  $P$  равно соответственно  $1/\sqrt{6}$  и  $(\sqrt{2})/4$ .

Удивительное явление имеет место в случае семейства  $rG$  (или  $rY^*$ ) тригональных TPMS, к которым принадлежит гироид (Fogden et al., 1993). Рисунок 9.12 показывает состав элементарной ячейки (в гексагональной системе координат) для некоторых из этих поверхностей. Поскольку  $c/a$  для этой элементарной ячейки растет, кривые пересечений поверхности с плоскостями  $z = 0$  и  $z = S$  становятся прямыми линиями. На этой стадии поверхность стала поверхностью, образованной катеноидами, охватывающими планарные сетки из равносторонних треугольников. Другими словами, у семейств  $rPD$  и  $rG$  есть общий член. Таким образом, поверхности  $D$ ,  $G$  и  $P$  взаимопревращаются путем непрерывных деформаций, которые не имеют никакого отношения к преобразованиям Бонне. Все промежуточные поверхности в этих деформациях являются TPMS без самопересечений. Это наблюдение, по-видимому, важно для надлежащего понимания фазовых превращений, наблюдаемых в липидных двойных слоях (Hyde et al., 1984).

Как было показано, еще одно интересное явление (Lidin & Larsson, 1990) возникает, когда преобразование Бонне применяется к поверхности  $H$  Шварца: при определенном отношении  $c/a$  семейство преобразований Бонне содержит член семейства  $rG$ .

Более полное описание взаимосвязей между хорошо известными TPMS и тетрагональными и тригональными семействами TPMS дано Фогденом и Хайдом (Fogden & Hyde, 1999).

### 9.7. Минимальные поверхности и гиперболическая плоскость

TPMS могут быть конформно отображены на гиперболическую плоскость  $H_2$ . Рисунок 9.13 представляет разбиение  $H_2$  фундаментальными областями гиперболической группы  $*642$  плоскости  $H_2$  в представлении Пуанкаре (Coxeter, 1989). Представление Пуанкаре плоскости  $H_2$  является конформным (т. е. углы представлены корректно). Регулярные разбиения  $6^4$  и  $4^6$  могут быть очевидным способом получены без труда из этого рисунка.

Плоскость  $H_2$  может быть конформно отображена на минимальные поверхности  $D$ ,  $G$  и  $P$  так, что фундаментальные треугольники в  $H_2$  отображаются на фундаментальные участки (Sadoc & Charvolin, 1989). Это отображение было использовано при изучении TPMS различными авторами (Hyde, 1991; Oguey & Sadoc, 1993; Hyde & Ramsden, 2000a, b; Hyde & Ramsden, 2003).

Отображение из гиперболической плоскости в TPMS — это отношение типа «множество—один»; определенные конечные операции симметрии минимальной поверхности (очевидным примером является поворот четвертого порядка поверхности  $P$ , — см. рис. 9.4) представляются в  $H_2$  гиперболическими трансляциями. Группы симметрии поверхностей  $D$ ,  $P$  и  $G$  (соответственно  $Pn3m$ ,  $Im3m$  и  $Ia3d$ ) являются фактор-группами гиперболической симметричной группы разбиения на рис. 9.13a.

Именно тот факт, что отображения из  $H_2$  в TPMS являются отображениями множество—один, был использован Хайдом и Рамсденом (Hyde & Ramsden, 2000b) при обнаружении переплетенных трехмерных (3D) сеток. На рис. 9.13b



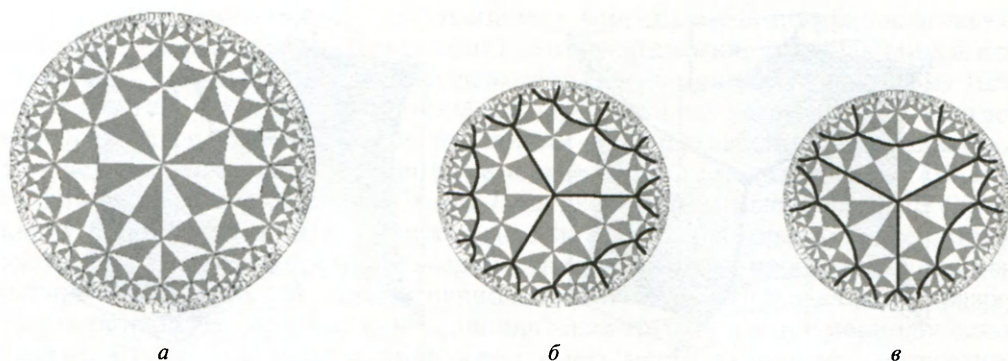


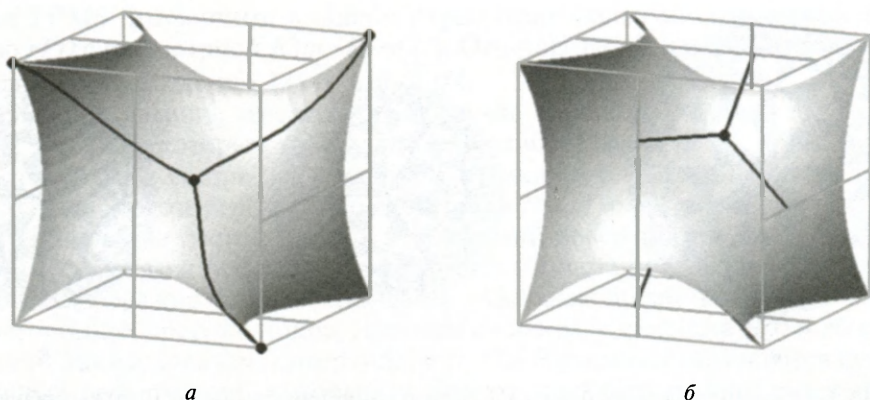
Рис. 9.13. (а) Фундаментальные области для группы симметрии разбиения (6, 4) гиперболической плоскости. В орбифолдовых обозначениях группа симметрии — это  $*642$ ; (б) и (в) две конфигурации 3-связных древовидных построений на плоскости  $H_2$

и в указаны два пути вписывания в  $H_2$  бесконечного числа конгруэнтных трехсвязных деревьев (с координационным углом  $2\pi/3$ ). Ни на одной из этих картинок деревья не пересекают друг друга. Каждый центр гексагональной ячейки является узлом дерева. Когда система деревьев, показанная на рис. 9.13б, отображается на  $D$ , мы получаем *четыре* переплетенные сетки (10,3)-а, а когда система, показанная на рис. 9.13в, отображается на  $P$ , мы получаем *восемь* переплетенных сеток (10,3)-а. Они имеют те же конфигурации, которые мы видели вписанными в поверхности многогранников Коксетера–Петри на рис. 8.24. (Многогранник  $\{6, 6\}$  имеет ту же симметрию  $G-H$  и ту же топологию, что и  $D$ , а многогранники  $\{6, 4\}$  и  $\{4, 6\}$  имеют ту же симметрию  $G-H$  и ту же топологию, что и  $P$ .)

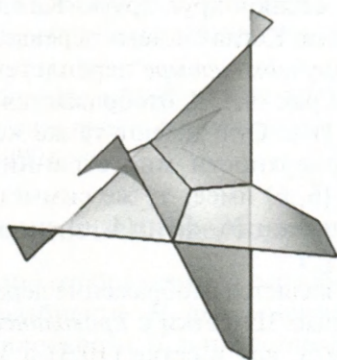
Довольно любопытным является отображение деревьев с рис. 9.13б на гироид. Мы получаем переплетенные 3D-сетки с *криволинейными* ребрами (рис. 9.14). Все углы в узлах равны  $2\pi/3$ , как в сетке (10,3)-а Уэллса. Однако если ребра выпрямить, сохраняя вершины фиксированными, то угол становится тетрагональным координационным углом  $109.4\dots^\circ$ . (Такую конфигурацию можно получить из двойной алмазной конфигурации (рис. 8.22) систематическим удалением одного из четырех ребер). Две переплетенные сетки (10,3)-а являются совершенно конгруэнтными (обе право- либо обе левосторонними); что прямо противоположно паре переплетенных лабиринтных графов гироида, которые энантиоморфны. Этим же способом обнаруживаем, что тройку переплетенных сеток (8,3)-с (рис. 8.23) можно вписать в поверхность  $H$  (Hyde & Ramsden, 2000b).

## 9.8. TPMS с самопересечениями

Четыре из шести TPMBS, проанализированных Стессманном (Stessmann, 1934), имеют линии самопересечения. Стессманн, однако, не обратил внимания на это интересное свойство; первое подробное обсуждение самопересекающихся TPMBS было дано Шёном (Schoen, 1970), который обнаружил любопытную *неориентированную* (т.е. одностороннюю) поверхность (рис. 9.15). Недавно



**Рис. 9.14.** (а) Фрагмент сетки (10,3)-а с криволинейными ребрами на гироиде. Показана одна восьмая элементарной ячейки  $I_{4,32}$ ; вся конфигурация — пара переплетенных сеток — получается двойными поворотами вокруг осей, обозначенных на гранях куба; (б) фрагмент гироидального лабиринтного графа



**Рис. 9.15.** Участок неориентированной поверхности Шёна, состоящей из шести пятиугольных порождающих участков. Все прямые линии — поворотные оси второго порядка, принадлежащие группе симметрии  $I_{4,32}$

Элке Кох и Вернер Фишер провели систематическое исследование ТРМБС с прямолинейными самопересечениями и обнаружили более 70 таких объектов (Fischer & Koch, 1996b; Koch & Fischer, 1999; Koch, 2000).

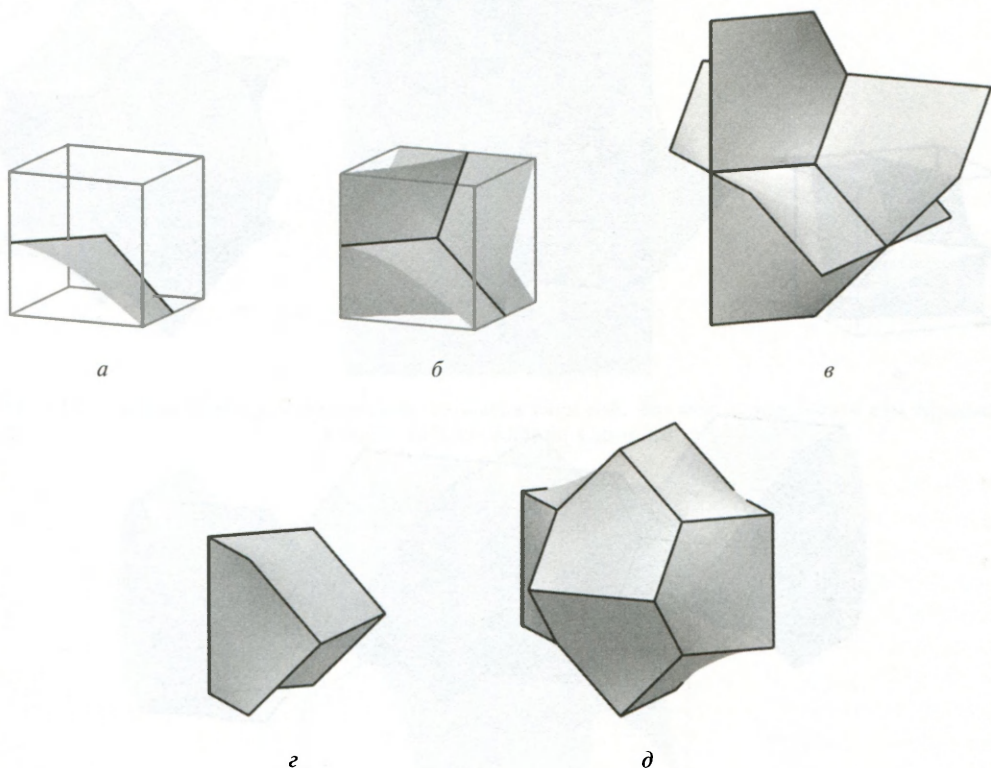
Прямая линия, вложенная в минимальную поверхность, уже в силу своего существования является осью 180-градусной поворотной симметрии, следовательно в окрестности прямой линии самопересечения две ветви поверхности могут проходить одна через другую, прорезая друг друга под углом  $\pi/4$ , и в этом случае линия самопересечения является осью симметрии четвертого порядка. Возможен вариант, когда три ветви поверхности могут прорезать друг друга под углом  $\pi/6$ , что делает линию самопересечения поворотной осью симметрии шестого порядка. Линия самопересечения может лежать на зеркальных плоскостях группы симметрии, что удваивает число пронизывающих ветвей поверхности.



Еще одна возможность — это наличие у минимальной поверхности *точки ветвления* на пересечении трех линий самопересечения, встречающихся под углом  $2\pi/3$ . Неориентированная поверхность Шёна принадлежит к этому типу поверхностей. Она имеет пятиугольный порождающий участок, один из углов которого равен  $2\pi/3$ . Заметьте, что линии самопересечения заканчиваются в точке ветвления (рис. 9.15). Линии самопересечения составляют сетку (10,3)-а.

TPMS без самопересечений делят  $E_3$  на две лабиринтные области. В случае когда имеют место линии самопересечений, появляется гораздо более богатое многообразие возможностей. Поверхность может делить пространство на два, четыре или даже восемь трижды периодических лабиринтов, она может разрезать пространство на отдельные периодические трубки, двояко периодические слои или конечные ячейки, либо могут иметь место различные комбинации этих вариантов. Мы проиллюстрируем эти варианты только двумя примерами (Fischer & Koch, 1996b).

Поверхность WI-00 (рис. 9.16) имеет пятиугольный порождающий участок и дает замощение  $E_3$  двумя седловидными многогранниками с пятиугольными гранями. Центры крупных ячеек (которые являются искаженными додекаэдрами) лежат в вершинах решеточного комплекса I, а центры мелких ячеек — в вер-



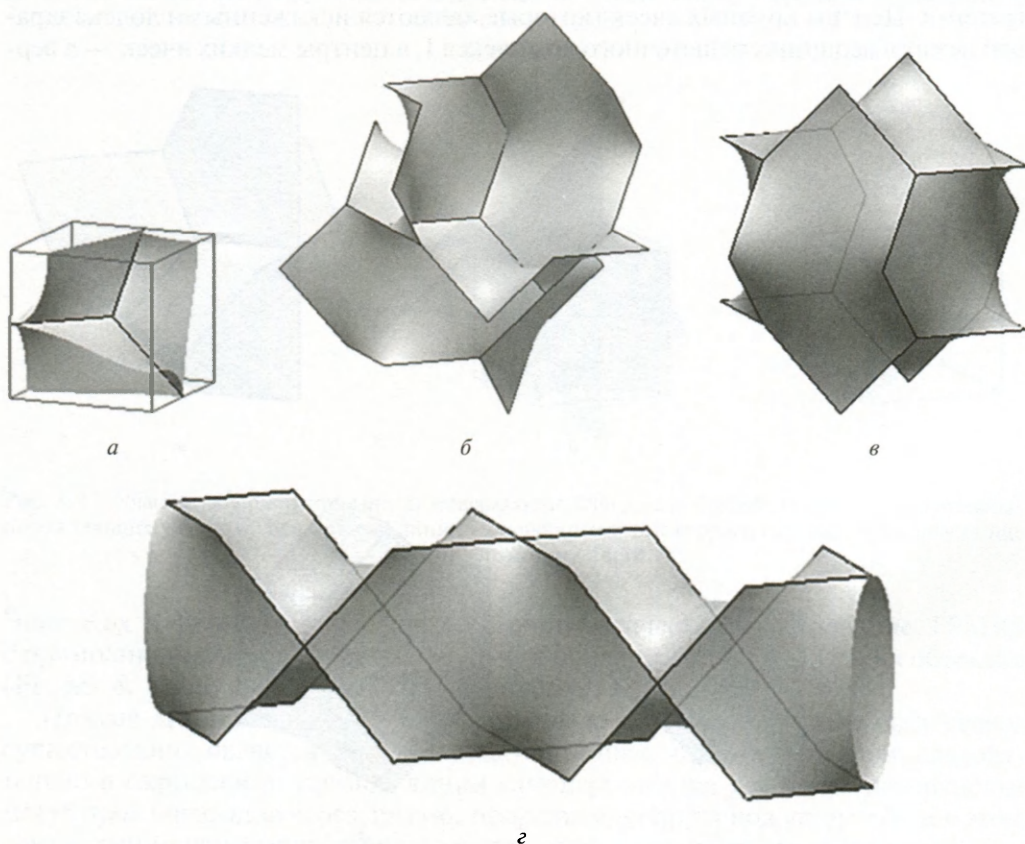
**Рис. 9.16.** Поверхность WI-00: (а) фундаментальный участок в одной восьмой элементарной ячейки, грани куба — плоскости симметрии; (б) шесть фундаментальных участков дают точку ветвления; (в) шесть пятиугольных порождающих участков. Ребро пятиугольника напротив угла  $2\pi/3$  является также линией самопересечения. Поверхность получается в результате замещения пространства двумя многогранниками (г) и (д)

шинах решеточного комплекса W. Фишер и Кох заметили, что они являются соответственно положениями атомов Si и Cr в структуре  $\text{Cr}_3\text{Si}$ .

Поверхность WI-10 (рис. 9.17) тесно связана с поверхностью WI-00. Ее порождающий участок — восьмиугольник, а пространство разделено на конечные ячейки и трубки. Получающаяся ячейка фактически идентична одному из двух седловидных многогранников, дающих 3D-разбиение, изображенное на рис. 9.25, в котором возникают два типа восьмиугольных граней. Обратите внимание, что если удалить из этого покрытия все восьмиугольники одного вида, оставшаяся структура будет представлять собой поверхность  $P$ ; удаление восьмиугольников другого вида сохраняет поверхность WI-10!

Обе поверхности, WI-00 и WI-10, имеют симметрию  $Pm\bar{3}n$ , но WI-10 ориентуемая, а WI-00 — нет.

Елсер (Elser, 1996) описал интересную конфигурацию, которая минимально перекрывает набор осей третьего порядка пространственной группы  $Ia\bar{3}d$ . Эти оси не пересекаются. (Они являются осями цилиндров в упаковке стержней,



**Рис. 9.17.** Поверхность WI-10: (а) шесть фундаментальных участков в зеркальном коробе; (б) шесть (восьмиугольных) порождающих участков, окружающих точку ветвления; (в) конечная ячейка разбиения пространства поверхностью WI-10 и (г) бесконечная трубчатая область. Оси трубок идут вдоль трех взаимно перпендикулярных семейств параллельных осей второго порядка группы симметрии  $P\bar{3}n$



показанной на рис. 4.156.) Каждая ось третьего порядка становится границей, где три поверхности встречаются под углом  $2\pi/3$  (как в минимальном пузырьке), так что каждая их трех поверхностей не продолжается за пределы оси. Конфигурация разделяет  $E_3$  на *три* трехмерно периодических лабиринта. Поверхность скручивается вокруг осей третьего порядка, как в традиционной спирали Архимеда — устройстве для накачки воды (рис. 9.18). Рисунок 9.19 показывает часть конфигурации «спирали Архимеда» Елсера в одной восьмой ячейки. Вся конфигурация получается применением поворотов второго порядка, оси которых обозначены на гранях куба. Вставка XXII — стереоизображение элементарной ячейки в направлении, близком к направлению оси третьего порядка.

Лабиринтный граф для каждого из трех лабиринтов, как оказывается, является тетрагонально деформированной D-сеткой (в  $1/\sqrt{2}$  раз вдоль оси 4). Три переплетенные D-сетки изображены на рис. 9.20, из каждой сетки показан только один седловидный многогранник (четыре искаженных шестиугольника).



Рис. 9.18. Современная тройная спираль Архимеда типа той, что мог использовать сам Архимед, в музее добычи соли на Сицилии

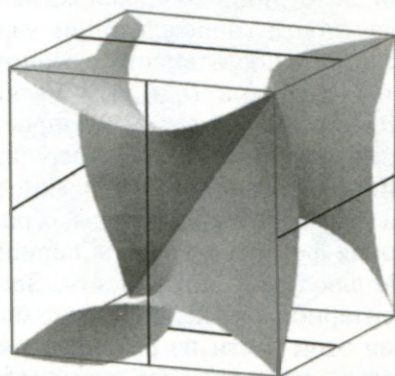
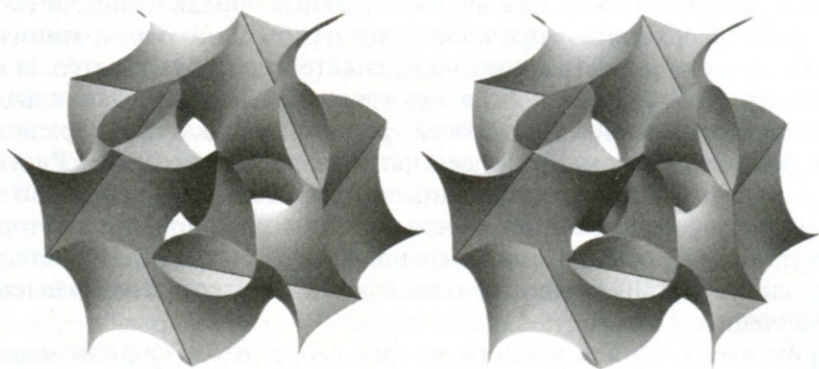
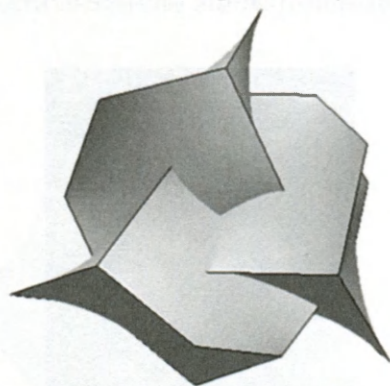


Рис. 9.19. Фрагмент «спирали Архимеда» Элсера в одной восьмой части элементарной ячейки  $Ia\bar{3}d$



**Вставка XXII.** Стереοизображение элементарной ячейки спирали Архимеда Элсера (изображение в цвете см. в Приложении)



**Рис. 9.20.** Три взаимопроникающих седловидных многогранника, связанные с тремя переплетенными (искаженными) D-сетками

## 9.9. Замоещение трижды периодических поверхностей

До сих пор мы имели дело лишь с несколькими примерами мозаичных картинок на TPMS. В частности, порождающий участок трижды периодической поверхности дает поверхность вместе с моноэдрическим разбиением этой поверхности. Сетки (10,3)-а на  $D$ ,  $G$  и  $P$  являются особенно поразительными примерами структур в евклидовом 3D-пространстве, которые можно рассматривать как конфигурации в 2D-гиперболическом пространстве.

В гл. 2 мы представили некоторые топологические тождества для тех замощений поверхности рода  $g$ , для которых каждая вершина имеет одинаковую связность. Применение этих формул к трижды периодическим поверхностям требует определения *рода* для такой поверхности. Здесь очевидный выбор — часть поверхности в элементарной ячейке. Род может быть вычислен для любого произвольного замощения этой части из равенств  $g = 1 - \chi/2$ ,  $\chi = V - E + F$ . Целесообразно использовать *примитивную* элементарную ячейку основной решетки, а в случае *равновесной* поверхности — примитивную элементарную



ячейку для подгруппы  $H$  (симметрия лабиринта). Это как раз выбор, сделанный Фишером и Кох. (Для кубической группы симметрии Гоздз и Холист (Gozdz & Holyst, 1996) приняли другие правила, определяя род исходя из кубической элементарной ячейки.) Род трижды периодической поверхности может быть вычислен также исходя из топологических характеристик ее лабиринтных графов (Fischer & Koch, 1989b). Дробная характеристика Эйлера может получиться для одного фундаментального участка, если принять  $V = \theta/2\pi$ , где  $\theta$  — сумма углов при вершине участка,  $E$  — половина количества ребер (поскольку каждое ребро обобщено двумя участками), и  $F = 1$  (Lord, 1997).

Для  $D$ ,  $G$  и  $P$  род равен 3.

Для трехсвязного замоещения любой из этих поверхностей имеем

$$3F_3 + 2F_4 + F_5 - F_7 - 2F_8 \dots = 6(2 - 2g) = -24.$$

Таким образом, покрытие этих поверхностей трехсвязной сеткой из шестиугольников (например, графитовым полотном) возможно, если между шестиугольниками находятся 12 *восьмиугольных* колец на каждую примитивную элементарную ячейку (Mackay & Terrones, 1991). На рис. 2.21 показана такая сетка на двух элементарных ячейках поверхности  $P$ . Что касается фуллеренов, то множество гипотетических «шварцитов» может быть получено путем итерации, описанной в разд. 2.11. Еще более причудливые 3D-сетки, выведенные из замощений поверхностей  $P$ ,  $D$  и  $IWP$ , были получены и проиллюстрированы Маккейем и Терронесом (Mackay & Terrones, 1993). Была предложена модель аморфного углерода на основе закрученных графитовых листов (Townsend et al., 1992).

Уэллс (Wells, 1977) предложил и проиллюстрировал несколько многогранников  $\{7, 3\}$ . Существуют три варианта в виде замощений  $P$ ,  $G$  и  $D$  семиугольниками — с 24 семиугольниками на (примитивную) элементарную ячейку. Они могут быть получены отображением из  $H_2$ , как показано на рис. 9.21. Обратите внимание, что семиугольное замоещение  $H_2$  не является регулярным  $7^3$ -замощением  $H_2$  (рис. 9.22). Ячейки конгруэнтны, все углы составляют  $2\pi/3$ , однако не все длины (гиперболических) ребер равны. Дуальный многогранник

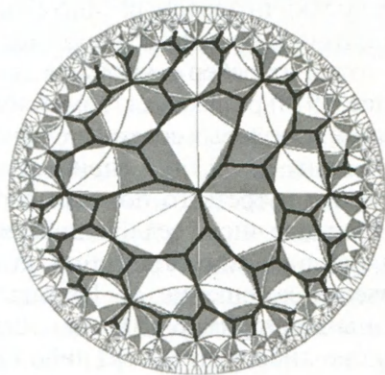


Рис. 9.21. Разбиение  $7^3$  гиперболической плоскости, наложенное на правильное разбиение  $4^6$ . Соотнося четырехугольники с парами фундаментальных участков поверхностей  $D$ ,  $G$  или  $P$ , получим семиугольные разбиения этих поверхностей

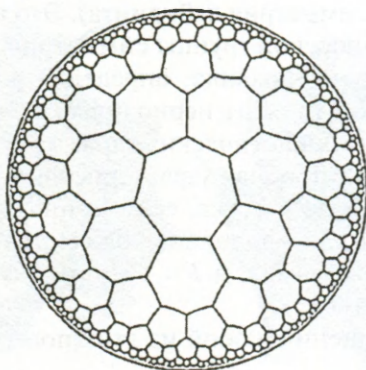


Рис. 9.22. Правильное разбиение  $7^3$  гиперболической плоскости

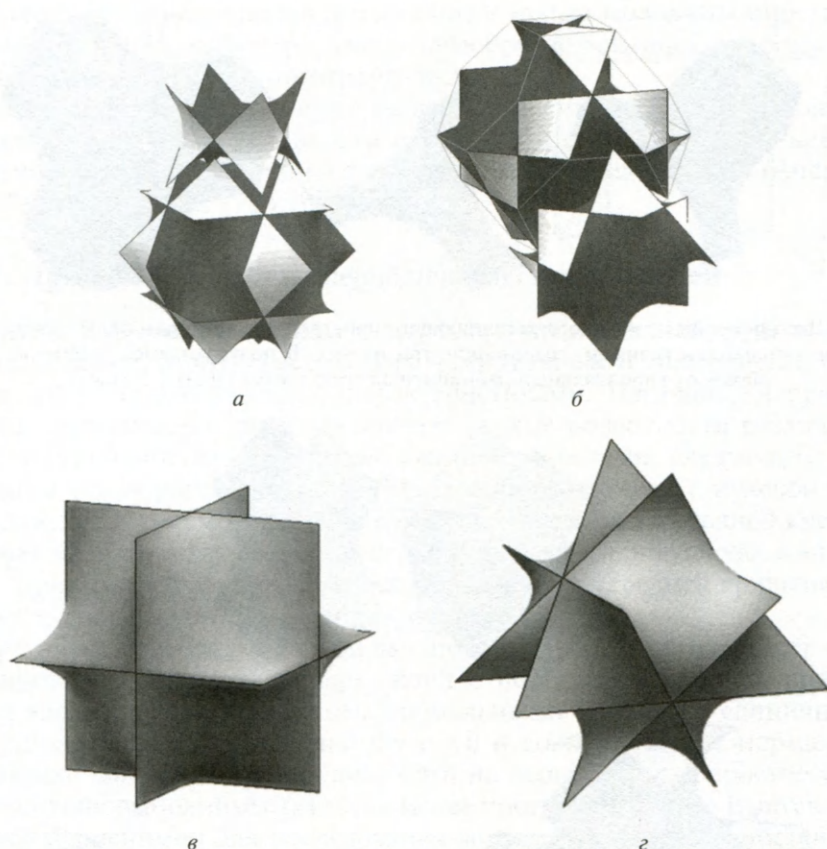
$\{3, 7\}$  на  $D$  связан с интересной полиэдрической сеткой, построенной из икосаэдрических узлов, связанных октаэдрическими туннелями. Ее поверхность имеет семь *равносторонних* треугольников вокруг каждой вершины (вставка XV). Взаимосвязь между цеолитными каркасами и замощениями  $H_2$  была обнаружена Блумом и др. (1988). Оригинальные описания ряда существующих в природе каркасных структур — цеолитов, силикатов и гидратов — в виде замощений TPMS были получены Стивеном Хайдом и Стеном Андерссоном. Замощения поверхностей были, в свою очередь, связаны с замощениями гиперболической плоскости (Andersson & Hyde, 1984; Hyde & Andersson, 1985; Hyde, 1991; Hyde & Ramsden, 2000a, b).

### 9.10. Седловидные многогранники

Многогранники с прямыми ребрами, но с гранями, не являющимися планарными, называются *седловидными многогранниками* (Schoen, 1968). Можно рассматривать неплоскую грань как участок минимальной поверхности, охватывающей ломаный многоугольник, образованный контуром ребер. Уильямс (Williams, 1979) описал несколько интересных способов получения седловидных многогранников из тел Платона и Архимеда; например, благодаря радиальному преобразованию средних точек их ребер  $p$ -угольная грань становится ломаным  $2p$ -угольником. Пирс (Pearce, 1978) разработал геометрический конструктор (Universal Node system), состоящий из узловых соединителей с кубической симметрией и стержней с отношением длин  $1: \sqrt{2}: \sqrt{3}$ , присоединяемых к соединителям вдоль осей четвертого, второго и третьего порядка соответственно, и показал, как может быть получено большое число седловидных многогранников. Особый интерес представляют седловидные многогранники, которые можно совместить без зазоров, чтобы произвести замощение  $E_3$ . На рис. 9.22–9.25 представлены некоторые особенно любопытные примеры 3D-замощений седловидными многогранниками, использующие либо пару ячеек, либо единичную ячейку.

Каркас ребер самого крупного из многогранников, изображенных на рис. 9.23a, состоит из диагоналей гексагональных граней усеченного октаэдра. Грани — это ломаные четырехугольники и ломаные восьмиуголь-





**Рис. 9.23.** Несколько седловидных многогранников, которые заполняют  $E_3$ : (а) заполняющая пространство пара седловидных многогранников, грани которой — четырехугольные участки поверхности  $P$  и восьмиугольные участки  $C(P)$ ; (б) заполняющая пространство пара, грани которой — четырехугольные участки  $D$  и двенадцатиугольные участки  $C(D)$ ; (в) заполняющий пространство многогранник, грани которого — шестиугольные участки  $D$  и (г) многогранник с шестиугольными участками  $P$  и четырехугольными участками  $D$ . Данный случай особенно замечателен тем, что этот единственный модуль может заполнить лабиринтное полупространство двумя различными способами с абсолютно различной симметрией, а именно: как лабиринт поверхности  $P$  и как лабиринт поверхности  $D$

ники. На рисунке показано, каким способом пара многогранников может быть совмещена для пространственного замощения. Четырехугольные грани соединяются, порождая поверхность  $P$ , а восьмиугольные подобным же образом выстраивают поверхность  $C(P)$ . Пара седловидных многогранников на рис. 9.23б тоже замощает  $E_3$ . Ребра крупного многогранника — диагонали всех квадратных граней и четырех из гексагональных граней усеченного октаэдра. В этом случае две непрерывные поверхности являются поверхностью Шварца  $D$  и поверхностью Шёна  $C(D)$ . Шестиугольные грани многогранника на рис. 9.23в — *многоугольники Петри* кубов (многоугольник Петри представляет собой контур ребер, такой что каждые два, но не три, последовательных ребра принадлежат грани). Эти грани — участки поверхности  $D$ . Грани ячейки, по-

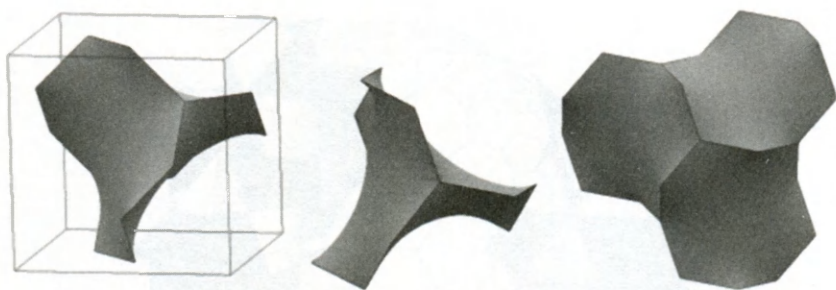


Рис. 9.24. Две проекции необычного заполняющего пространство трехгранника с тремя искаженными десятиугольными гранями, содержащие три из них. В получающемся разбиении  $E_3$  ребра образуют гироидальный лабиринтный граф (сетка (10,3)-а Уэллса)

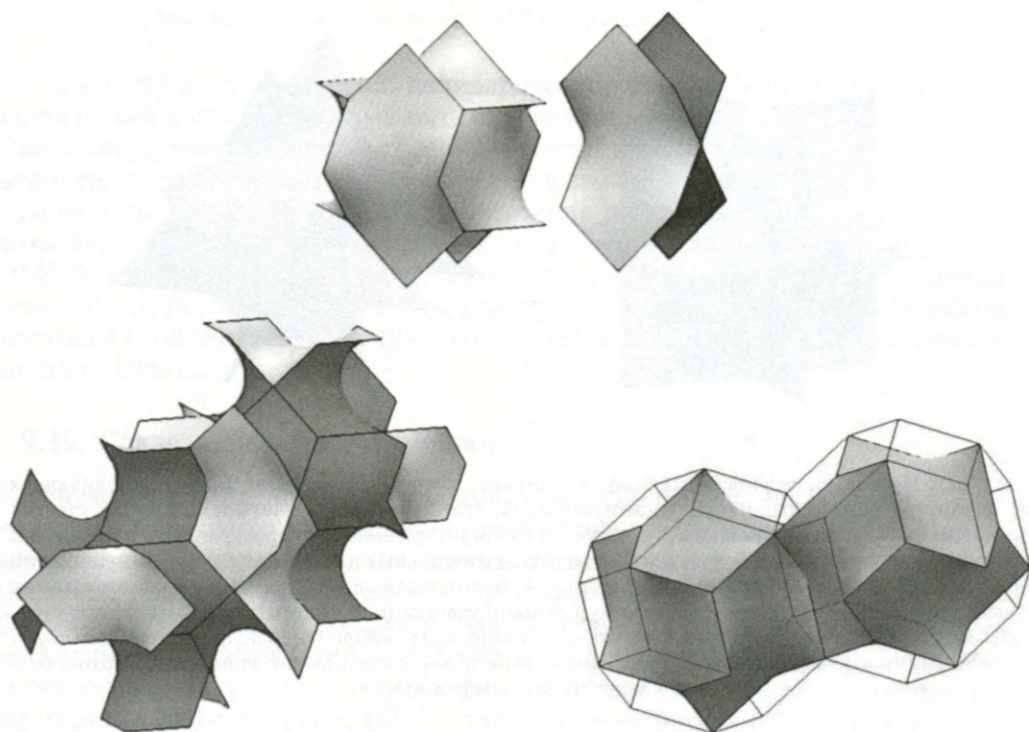


Рис. 9.25. Еще одна интересная пара, заполняющая пространство. Гранями являются два типа искаженных восьмиугольников. Сетка, образованная вершинами и ребрами, — это сетка  $Pt_3O_4$

казанной на рис. 9.23<sub>г</sub>, — это четырехугольные участки поверхности  $D$  (многоугольники Петри тетраэдров) и шестиугольные участки  $P$  (многоугольники Петри октаэдров). Ее ребра представляют собой диагонали гексагональных граней усеченного тетраэдра. Все эти четыре замощения пространства  $E_3$  были описаны Пирсом (Pearce, 1978). Они особенно важны в теории TPMS (Lord & Маскау, 2003), поскольку встроенные в минимальные поверхности  $P$ ,  $D$ ,  $C(P)$  и  $C(D)$  прямые линии являются ребрами ячеек для этих пространственных заполнений. Чрезвычайно любопытным является тот факт, что лабиринты



этих поверхностей получаются заполнением только половины пространства. Рисунки 9.24 и 9.25 демонстрируют многообразие способов замощения пространства седловидными многогранниками.

Стефен Хайд описал необычные взаимоотношения между 3D-замощениями седловидными многогранниками (и связанными с ними минимальными поверхностями) и атомными конфигурациями многих материалов (Andersson & Hyde, 1984; Hyde et al., 1984; 1996).

### 9.11. Другие типы трижды периодических поверхностей

Каждую TPMS можно охарактеризовать пространственной группой симметрии и топологией. Можно рассмотреть неминимальные поверхности с той же симметрией и топологическими характеристиками. Наглядными примерами являются трижды периодические многоугольные поверхности различных типов. Если ограничиться только *гладкими* поверхностями, следующим очевидным шагом после рассмотрения TPMS, т.е. поверхностей с нулевой средней кривизной, будет рассмотрение поверхности с *постоянной* средней кривизной. «Мыльная пленка», охватывающая ограничивающую кривую, как в «проблеме Плато», принимает форму поверхности с постоянной средней кривизной, если давление по обе стороны пленки различно.

Теоретически любая минимальная поверхность  $S$  принадлежит однопараметрическому семейству поверхностей с постоянной средней кривизной, которые являются поверхностями, нормальными к области единичных векторов, удовлетворяющих условию  $\operatorname{div} \mathbf{n} = 0$  и совпадающих с нормалью к  $S$ , на  $S$ . Однако для практических целей это на первый взгляд простое указание является трудновыполнимым. Тем не менее программа Surface Evolver, которая оказалась неоценимой для исследования минимальных поверхностей, позволяет легко оперировать трижды периодическими поверхностями постоянной средней кривизны благодаря наложению объемных ограничений на лабиринт. Рисунок 9.26 показывает «двойную алмазную» поверхность. Две ее ветви разделены минимальной поверхностью  $D$ . Она может быть наглядно представлена в виде двух систем труб, включающих в себя лабиринтные графы.

Другими важными примерами трижды периодических поверхностей являются поверхности Ферми металлов (Harrison, 1961; Mackintosh, 1963) и *эквипотенциальные поверхности*, связанные с трижды периодическим распределением положительных и отрицательных зарядов, как в ионном кристаллическом материале. Простым примером является структура CsCl — два вида ионов в позициях  $(0\ 0\ 0)$  и  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ . Поверхность с нулевым потенциалом очень напоминает минимальную поверхность  $P$ . Подобным же образом структура NaCl содержит эквипотенциальную поверхность, которая имеет вид поверхности  $C(P)$  Неовиуса.

Был разработан метод генерирования трижды периодических поверхностей, который использовался для теоретического моделирования поверхностей раздела, возникающих в блок-сополимерах, где две области, занятые двумя материалами, образуют лабиринтные конфигурации. Этот метод основывается на давно известных *структурных факторах*, которыми пользовались кристаллографы и которые являются фундаментальными в методах преобразования

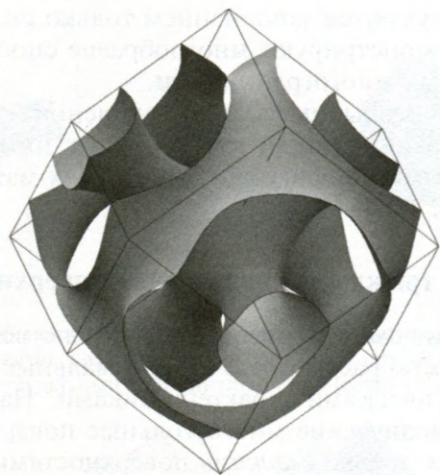


Рис. 9.26. Фрагмент двойной алмазной поверхности — пример поверхности постоянной средней кривизны. Грани ограничивающего ромбического додекаэдра являются плоскостями симметрии

Фурье в рентгеновской кристаллографии. Полученные таким образом *узловые* поверхности и поверхности *уровня* будут рассмотрены в следующем разделе.

### 9.12. Узловые поверхности и поверхности уровня

Примем  $x$ ,  $y$  и  $z$  за координаты, связанные с основной решеткой кристалла. Функция

$$F_{hkl} = \cos(hX + kY + lZ - \alpha)$$

( $X = 2\pi x$ ,  $Y = 2\pi y$ ,  $Z = 2\pi z$ ) описывает плоскую волну в направлении  $(hkl)$ . Эти функции суммируются по всем идентичным атомам в элементарной ячейке в позициях  $(x, y, z)$ , эквивалентных для данной пространственной группы. Окончательное суммирование по неэквивалентным атомам в кристалле с учетом их различного вклада дает амплитуды и фазы дифракционной картины, полученной отражением от плоскостей  $(hkl)$ .

Чтобы произвести трижды периодические поверхности, функции  $F_{hkl}$  должны быть просуммированы по всем эквивалентно симметричным величинам  $h$ ,  $k$  и  $l$ , что дает функцию  $f_{hkl}(x, y, z)$ , которая определяет *узловую поверхность*  $f_{hkl} = 0$  и связанную с ней *поверхность уровня*  $f_{hkl} = \text{const}$  (von Schnering & Nesper, 1991; Schwarz & Gompper, 1999).

Для небольших величин  $h$ ,  $k$  и  $l$  могут быть получены узловые поверхности, которые удивительно близки к известным минимальным поверхностям с той же пространственной группой симметрии. Показатель погрешности для поверхностей типа  $D$ ,  $G$  и  $P$ , рассматриваемых как приближения к аналогичным минимальным поверхностям, был оценен Ламбертом и др. (Lambert et al., 1996) в единицах площади на единицу объема. Большие величины  $f_{hkl}$  дают более сложные поверхности с высоким родом. Фон Шнеринг и Неспер (von Schnering & Nesper, 1991) составили список функций, соответствующих некоторым хорошо известным минимальным поверхностям. Их изображения можно

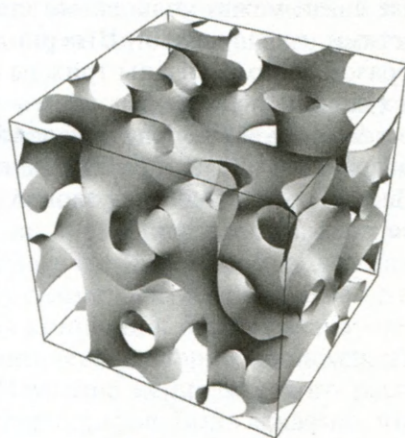


получить с помощью программы Mathematica. Нижеследующая таблица дает несколько примеров из работы фон Шнеринга и Неспера. Любопытная узловая поверхность, показанная на вставке XXIII, имеет ту же симметрию  $G-H$ , что и гироид, но немного более сложную топологию.

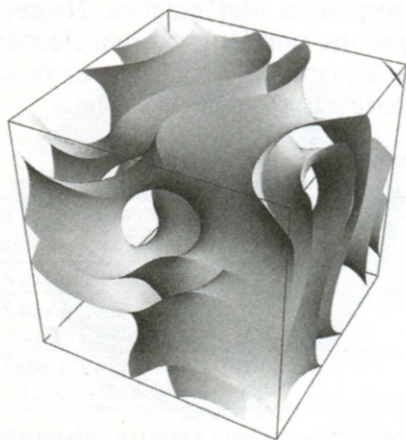
Аналогичные TPMS	Пространственная группа $H$	$hkl$	$f(x, y, z)$
$D$	$Fd\bar{3}m$	111	$\cos X \cos Y \cos Z + \sin X \sin Y \sin Z$
$G (= Y^*)$	$I4_132$	110	$\sin Y \cos Z + \sin Z \cos X + \sin X \cos Y$
$P$	$Pm\bar{3}m$	100	$\cos X + \cos Y + \cos Z$
$C(P)$	$Pm\bar{3}m$	100 111	$\cos X + \cos Y + \cos Z$ $+ 4\cos X \cos Y \cos Z$
$IWP$	$Im\bar{3}m$	100 200	$2(\cos Y \cos Z + \cos Z \cos X + \cos X \cos Y) -$ $-(\cos 2X + \cos 2Y + \cos 2Z)$

Любая узловая поверхность принадлежит семейству поверхностей уровня (поверхностей с фиксированной  $f$ ). Для узловых поверхностей, которые приближаются к минимальным, родственные поверхности уровня являются приближениями к родственным поверхностям постоянной средней кривизны. На вставке XXIV показана поверхность уровня, родственная гироидальной узловой поверхности  $Y^{**}$ .

Вольгемут и др. (Wohlgemuth et al., 2001) изучили возможность соединения функций в линейные комбинации с целью получить последовательности узловых поверхностей и поверхностей уровня. Узловая поверхность, аналогичная поверхности ОСТО Шёна, принадлежит, например, тому же однопараметрическому семейству, что и узловые  $P$  и  $IWP$ . Такая возможность преобразования некой узловой поверхности в другую узловую поверхность непрерывным изменением параметра была использована Леони и Неспером (Leoni & Nesper, 2000) для объяснения переходов в минералах с сетевой структурой.



**Вставка XXIII.** Поверхность  $C(Y^{**})$  фон Шнеринга и Неспера, задаваемая уравнением  $3(\sin X \cos Y + \sin Y \cos Z + \sin Z \cos X) + 2(\sin 3X \cos Y + \sin 3Y \cos Z + \sin 3Z \cos X - \sin X \cos 3Y - \sin Y \cos 3Z - \sin Z \cos 3X) = 0$ . Эта нулевая поверхность имеет ту же симметрию  $Ia\bar{3}d-I4_132$ , что и гироид. Существует ли минимальная поверхность с такой топологией и симметрией, неизвестно (изображение в цвете см. в Приложении)



**Вставка XXIV.** «Двойной» гироид. Нулевая поверхность с симметрией  $(I4_32)$  и топологией семейства поверхностей постоянной средней кривизны, которому принадлежит гироид. Формула —  $0,8(\sin 2X \sin Y \cos Z + \sin 2Y \sin Z \cos X + \sin 2Z \sin X \cos Y) - 0,2(\cos 2X \cos 2Y + \cos 2Y \cos 2Z + \cos 2Z \cos 2X) + 0,33 = 0$  (изображение в цвете см. в Приложении)

Гоздз и Холист (Gozdz & Holyst, 1996a, b, c) получили для микроэмульсий трижды периодические поверхности с высоким родом, соответствующие локальным минимумам гамильтониана Ландау–Гинзбурга. В частности, они получили семейство поверхностей более высокого рода с симметрией  $Ia\bar{3}d$ , первым членом которого является гироид Шёна. (Здесь следует оговориться, что определение рода, принятое Гоздзом и Холистом, основывалось на кубической элементарной ячейке, а не на примитивной.) Шварц и Гомппер (Schwarz & Gompper, 1999) применили метод рядов Фурье, чтобы аппроксимировать узловые поверхности и вычислить гауссову и среднюю кривизны.

Некоторые интересные связи между упаковками стержней и узловыми периодическими поверхностями изучались фон Шнерингом и др. (von Schnering et al., 1991). Похожим образом взаимосвязаны трижды периодические поверхности и упаковки шаров (Elser, 1994).

Неспер и Леони (Nesper & Leoni, 2001) получили довольно красивые мозаики и рисунки на узловых поверхностях благодаря изменениям в величинах структурных факторов более высоких порядков на узловой поверхности, заданной одним из факторов более низкого порядка.



# НЕСТАНДАРТНЫЕ АТОМНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ В МЕТАЛЛАХ

---

При рассмотрении огромного разнообразия геометрических расположений атомов важное место отводится структуре металлов вследствие их физических свойств и определенной чужеродности по отношению к живым структурам. Сначала мы должны рассмотреть природу атомов металлов и сил, которые их соединяют. Металлы характеризуются металлическими связями, основанными на свободных электронах, что приводит к небольшому числу плотно упакованных структур. Разнообразие атомных конфигураций, наблюдаемых в более широком классе неорганических материалов, имеющих ковалентную и ионную связь, долгое время оставалось предметом зависти для металлургов. Однако за последние несколько десятилетий использование неравновесных процессов открыло новые конфигурации квазикристаллических и некристаллических фаз, соперничающих в сложности с неорганическими структурами. Эти исследования выявили также глубокие связи между структурами интерметаллидов и клатратов и даже биологических материалов со спиральными мотивами.

### 10.1. Геометрические экскурсы

Древние греки были просто очарованы геометрией. Они искали наиболее совершенные фигуры и нашли пять многогранников (рис. 2.15), известных как тела Платона. В число этих фигур входят тетраэдр, куб и октаэдр, часто наблюдаемые во внешних формах кристаллов. К ним также относятся икосаэдр и додекаэдр, обладающие максимальной точечной симметрией с шестью поворотными осями симметрии пятого порядка, десятью третьего и тридцатью второго порядков.

Наиболее раннее изучение плотных упаковок шаров восходит к индийскому астроному Ариабхату. В своей книге *«Ариабхати»* он вывел формулу для числа шаров в треугольном штабеле (Shukla, 1976). Возрождением интереса к этой теме мы обязаны другому астроному, Иоганну Кеплеру. Тела Платона восхищали Кеплера, видевшего в них гармонию планетарного масштаба. От космологии он перешел к микрокосмосу и в 1611 г. размышлял над шестиугольной формой снежинок, объясняя эту симметрию лежащей в ее основе атомной конфигурацией (Kepler, 1611). Эта концепция была названа «первым зафиксированным шагом в сторону математической теории происхождения неорганических или органических форм». Изучение периодического расположения атомов стало главным занятием кристаллографов. Было доказано, что существуют 14 решеток Браве, 32 точечные группы и 230 пространственных групп симметрии.

Кеплер тоже рассматривал плотные упаковки сфер и утверждал (без доказательства), что кубическая плотная упаковка приводит к максимальной эффективности в пространственном заполнении (Kepler, 1666). Его гипотеза стала знаменитой; как заметил Роджерс (Rogers, 1958), «многие математики верят, а все

физики знают», что это так. В 1900 г. Гилберт сделал эту гипотезу частью своей восемнадцатой проблемы. Гипотеза просуществовала почти пять веков, до того как Хейлс нашел в 1997 г. доказательство ее справедливости (Hales, 1997).

## 10.2. Чистые металлы

Большинство элементов — металлы. Почти все оставшиеся элементы можно сделать металлами (Rao & Gopalakrishnan, 1997; Cottrell, 1998). Металлическая связь обеспечивается свободными электронами и не является направленной. Атомы в чистых металлах стремятся, следовательно, быть плотно упакованными. Обычно реализуются два варианта плотнейшей упаковки (с координационным числом (КЧ) 12 и коэффициентом упаковки  $\pi/\sqrt{18} = 0,74048$ ), а именно: кубическая плотная упаковка с центрами шаров на гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке и гексагональная плотная упаковка (ГПУ). Координационные многогранники этих двух структур — кубооктаэдр и четырнадцатигранник, фактически sdвойникованный кубооктаэдр, изображенный на рис. 10.1. Другое простое расположение, свойственное многим чистым металлам, — объемно-центрированная кубическая (ОЦК) решетка, которая имеет КЧ 14 и несколько меньшую плотность атомной упаковки ( $\pi\sqrt{3}/8 = 0,68017$ ). Штёрер (Steurer, 1996) сделал обзор структур металлических элементов; 58 металлов обладают плотной упаковкой (кубической или гексагональной) и 23 металла кристаллизуется в структуре ОЦК.

Металлурги хорошо знакомы с этими тремя простыми структурами. Другие кристаллические структуры присущи лишь небольшому числу металлов. Многие металлы могут демонстрировать качественно иные структуры, т.е. быть полиморфными под действием высоких давлений. Они могут также создавать более сложные структуры при очень быстром охлаждении из пара или расплава.

Для изучения атомной конфигурации в металлах и сплавах широко использовались и методы дифракции (рентгеновских лучей, электронов или нейтронов), и методы формирования изображения (полевая ионная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) высокого разрешения, метод высокоуглового аксиального темного поля, HAADF). На рис. 10.2 показан ионно-полевой снимок платины, где можно различить отдельные атомы (Hren & Ranganathan, 1968; Mueller & Tsong, 1969). Он также подтверждает, что платина кристаллизуется в структуре ГЦК. Интересно заметить, что наиболее выраженными атомными плоскостями являются (111), (200), (220) и т.д. (в убывающем порядке). Такая же последовательность наблюдается на рентгеновской дифракционной картине Дебая—Шерерра, что означает в обоих случаях клю-

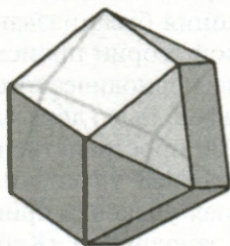


Рис. 10.1. Гексагональный кубооктаэдр



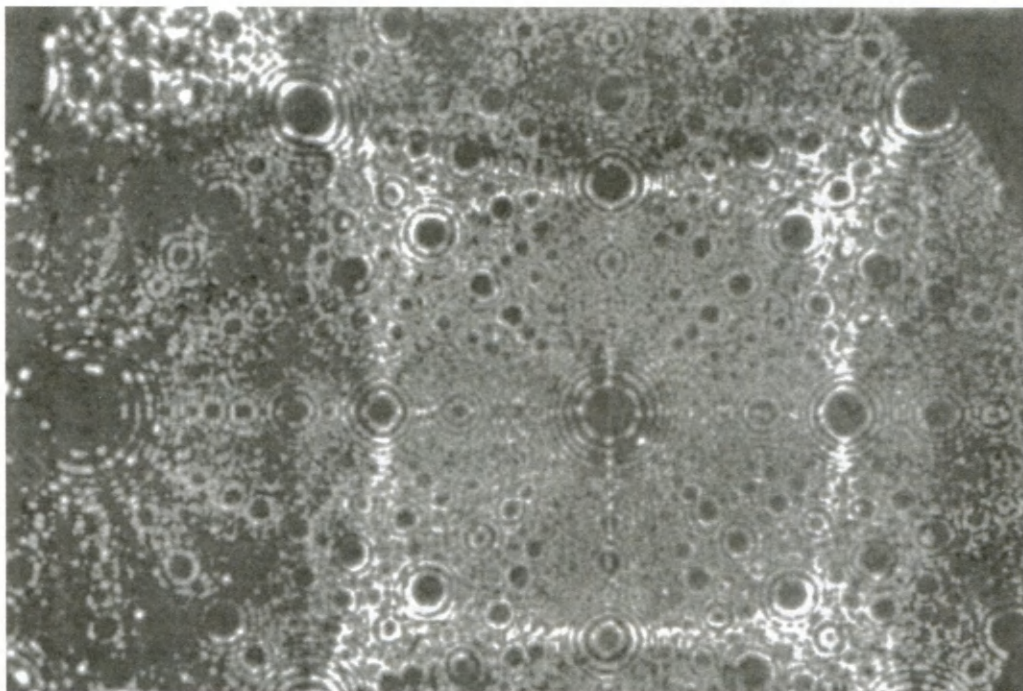


Рис. 10.2. Снимок платины, полученный ионно-полевой микроскопией. Интенсивность изменяется в последовательности плоскостей (111), (200) и (220)

чевую роль межплоскостного расстояния, как было впервые указано Мором и Ранганатаном (Moore & Ranganatan, 1967).

Как уже отмечалось, ряд металлов кристаллизуется с образованием необычных структур. У многих проявляется полиморфизм, в том числе с изменением давления. Эта структурная изменчивость часто может коррелировать с электронной конфигурацией. В переходных и благородных металлах возможно использование приближения сильной связи, так как в них возникает *s-d*-гибридизация электронов, что приводит к направленной связи. Интересный пример сложности, которая может возникнуть в металлических структурах, дает  $\alpha$ -марганец (который был описан в разд. 6.5). Он имеет кубическую структуру с 58 атомами в элементарной ячейке, и это выглядит как если бы атомы одного элемента имели три различных радиуса. Таким образом, данную структуру следует рассматривать как случай сплава металла с самим собой, который обладает структурными характеристиками тройного интерметаллического соединения.

Вообще атомы металла характеризуются своими радиусами и электроотрицательностью, то есть легкостью, с которой они отдают свободные электроны облаку коллективизированных электронов. Таблицы, описывающие эти свойства, легко доступны. Именно свободные электроны определяют самое характерное свойство металлов — электропроводность, но во многих сложных свойствах металлов невозможно до конца разобраться без использования квантово-механических рассуждений. Электроны, как и вся материя, являются и волнами, и частицами. Однако во многих случаях геометрическая структура

металлов определяется главным образом плотнейшей упаковкой положительно заряженных сферических атомов в облаке отрицательно заряженных электронов. В последние годы сверхбыстрое охлаждение металлических расплавов дало огромное многообразие гораздо более сложных конструкций, лидирующее положение среди них занимают квазикристаллы.

Основными типами межатомных связей являются ковалентная, электро-валентная (ионная), металлическая и водородная. Ковалентные связи строго направленные, они зависят от природы включенных в связь атомов и имеют некоторую предпочтительную длину. Ионные связи по существу определяются направлением силы между положительно и отрицательно заряженными атомами и являются ненаправленными. Их описание — задача классической электростатики. Природа металлической связи более тонкая, существенно квантово-механическая, конечно, как и у других связей, но эта связь, в основном, ненаправленная и представляет главную сжимающую силу, приводящую к плотнейшей упаковке атомов, зависящей от их характеристических радиусов и от возможных перестановок, которые могут в свою очередь зависеть от предыстории. То есть атомы могут быть заблокированы в неприсущей им конфигурации, когда энергии тепловых колебаний, зависящих от температуры, недостаточно, чтобы перебросить их через максимум в конфигурацию с более низкой энергией.

Заметим, что координационное число атома — это обычно число ближайших соседей, однако в некоторых случаях необходимо делать различие между связанными (ковалентно связанными) соседями и теми, которые являются просто ближайшими. Координационное число конкретного элемента может служить характеристикой и самого атома и его соседей.

### 10.3. Сплавы

Сплавление различных элементов приводит к гораздо большему разнообразию структур. Однако многие из этих упорядоченных соединений могут быть, в свою очередь, рассмотрены как производные более простых структур. Тем не менее исследования последних 40 лет показали, что можно получить совершенно новые стабильные и метастабильные состояния металлических фаз, включающих структурно сложные интерметаллиды, некристаллические и квазикристаллические фазы. Такая возможность чрезвычайно обогащает набор возможных атомных конфигураций в металлическом состоянии. Между этими различными конфигурациями существуют интересные связи. Возможно также создание микроструктур, где такие конфигурации могут существовать в различных выгодных комбинациях с улучшенными свойствами. Структуры интерметаллидов рассматривались во многих обзорах, причем с разных точек зрения (Pauling, 1960; Samson, 1968; 1969; Kripyakewitsch, 1977; Villars & Calvert, 1986; Nesper 1991; Ranganathan et al., 1997; Cottrell, 1998; Watson & Weinert, 2001). Периодически возникающая тема геометрического рассогласования (фрустрации) при формировании случайных и плотно упакованных структур получила элегантную трактовку в работах Нельсона и Спаепена (Nelson & Spaepen, 1989), Венкатарамана и др. (Venkatamaran et al., 1989), а также Садока и Моссеры (Sadoc & Moseri, 1999).



## 10.4. Твердые растворы

Множество металлов растворяется друг в друге, образуя твердые растворы. Когда атом растворенного вещества гораздо меньше атома растворителя, он может растворяться, внедряясь в пустоты материнской структуры. Когда размеры этих атомов сопоставимы, образуются твердые растворы замещения. Юм-Розери (Hume-Rothery, 1926) указал эмпирические правила образования твердых растворов в широкой области концентраций: атомы компонентов не должны отличаться в диаметре больше чем на 15%; разница электроотрицательности должна быть больше 0,4; металл с более низкой валентностью будет растворять больше металла с более высокой валентностью, нежели наоборот; если кристаллические структуры компонентов одинаковы, можно предположить высокую растворимость. Пары элементов Cu–Ni, W–Mo, Ti–Zr и Si–Ge образуют двойные изоморфные системы. Твердые растворы замещения могут быть случайными (статистическими) или упорядоченными. Так,  $\beta$ -латунь в упорядоченной конфигурации имеет структуру *B2* — два типа атомов чередуются в ОЦК-решетке, как в кристалле CsCl. Признано, что эти полуэмпирические правила очень полезны, и сплавы, отвечающие этим критериям, известны как *фазы Юма-Розери*. Третье правило для металла с более низкой валентностью в качестве растворителя имеет много исключений. Когда эти условия не выполняются, могут образовываться интерметаллиды, квазикристаллы, интерметаллиды со сложной структурой и стекла. Выявление комбинаций элементов сплавов, приводящих к таким сложным конфигурациям, продолжает быть тонкой и неуловимой.

Структура фаз Юма-Розери в значительной степени определяется концентрацией электронов. Сплавы с очень похожими структурами, но имеющие различный состав, могут возникать благодаря одинаковому отношению числа валентных электронов к числу атомов. Такие  $\beta$ -фазы, как, например, CuZn, Cu<sub>3</sub>Al и Cu<sub>3</sub>Sn, являются по существу простыми ОЦК-структурами и имеют одинаковое число электронов на атом,  $e/a = 3/2$ , ГПУ-сплавы Юма-Розери характеризуются отношением  $e/a = 7/4$ , а  $\gamma$ -фазы, которые существуют в широкой области составов и могут быть описаны как ОЦК-расположение 26-атомных «кластеров  $\gamma$ -латуни», всегда имеют  $e/a = 21/13$ .

## 10.5. Интерметаллиды

При сплавлении металлы могут образовывать интерметаллические соединения. Полинг (Pauling, 1923) первым использовал рентгеновскую дифракцию для изучения кристаллической структуры интерметаллидов и обнаружил, что Mg<sub>2</sub>Sn имеет структуру флюорита. Полезно классифицировать интерметаллиды по четырем типам: фазы Цинтля, фазы Юма-Розери, фазы Лавеса и фазы Хэгга. Они возникают как результат нарушения правил Юма-Розери.

Когда составляющие атомы имеют существенно различную электроотрицательность, соединения образуются, подчиняясь обычным правилам валентности. Они известны как *фазы Цинтля*, или валентные соединения. Примерами являются Mg<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub> и MgSe. В соединении Mg<sub>2</sub>Sn атомы Sn занимают узлы ГЦК-решетки, в то время как атомы Mg располагаются в тетраэдрических пустотах, как это показано на левом верхнем рисунке вставки VI. Граница

Цинтля разделяет электроположительные и электроотрицательные элементы. Соединения, образованные атомами элементов, находящихся по разные стороны границы, приводят к валентным соединениям в соответствии с правилом октета. В зависимости от разницы электроотрицательностей компонентов, интерметаллиды могут иметь тип связи от ионного до ковалентного. Возможно также образование многоатомных анионов и катионов, приводящее к сложным структурам. В последнее время наблюдается всплеск в изучении фаз Цинтля.

В своей знаменитой серии впечатляющих исследований Юма-Розери (Hume-Rothery, 1926) показал, что некоторые интерметаллические соединения —  $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  и  $\text{CuZn}_3$  — которые, по-видимому, не подчиняются обычным правилам валентности, возникают при характерном отношении  $e/a$  и могут рассматриваться как электронные соединения. При  $e/a$ , равном  $3/2$ ,  $21/13$  и  $7/4$ , мы имеем соответственно структуры типа ОЦК,  $\gamma$ -латуни (сложная кубическая, разд. 6.4) и ГПУ.

Бредли и Тьюлис (Bradley & Thewlis, 1926) описали структуру  $\gamma$ -латуни в рамках кубической элементарной ячейки, состоящей из 27 кубических единиц, т.е. как сверхрешетку  $3 \times 3 \times 3$  ОЦК-решетки. Позиции в вершинах этого блока и одна в центре вакантны, что приводит к элементарной ячейке с 52 атомами (рис. 10.3). Структура  $\gamma$ -латуни рассматривалась как искаженная версия этой геометрической модели, в которой атомы смещены из идеальных позиций. Бредли и Джонс (Bradley & Jones, 1933) представили ее с помощью кластера, состоящего из концентрических многогранных оболочек с центром на вакантных позициях (рис. 10.4). Первая оболочка — это правильный тетраэдр из четырех атомов. Он окружен по граням четырьмя другими атомами, образующими более крупный тетраэдр. Третья оболочка из шести атомов октаэдрическая, один атом над каждым ребром маленького тетраэдра. Четвертая — кубookтаэдрическая, 12 позиций. (В этом охватывающем кубookтаэдре квадратные грани архимедова кубookтаэдра заменены почти золотыми прямоугольниками; такая конфигурация возникает в политопах  $\{3, 3, 5\}$  с точно такими же золотыми прямоугольниками в качестве граней внешней оболочки.) Кластеры составляют ОЦК-решетку. Как было показано в гл. 6, 26-атомный кластер — это политетраэдрическая

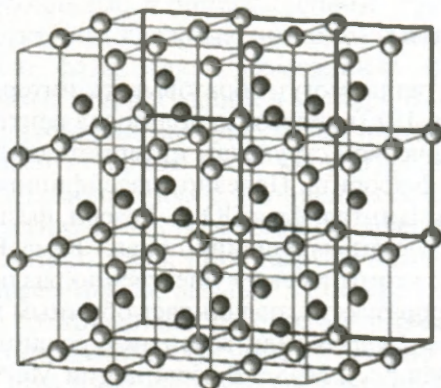


Рис. 10.3. Гамма-латунь, одна из фаз Юма-Розери, представленная в виде блока  $3 \times 3 \times 3$  из кубических субъединиц



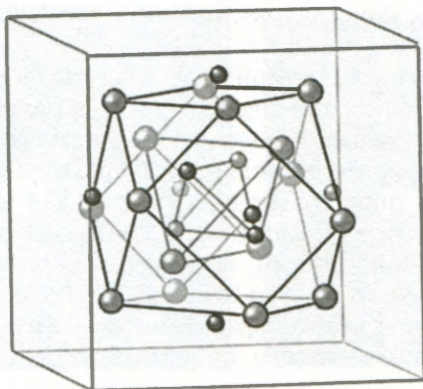


Рис. 10.4. Кластер  $\gamma$ -латуни в виде набора вложенных многогранников

структура, которую можно рассматривать как конфигурацию из четырех взаимопроникающих икосаэдров.

Разница в размерах атомов играет важную роль в промежуточных фазах, известных как фазы Лавеса (см. рис. 3.17). Они существуют со стехиометрией  $AB_2$  при определенном соотношении радиусов  $r_A/r_B = \sqrt{3/2} \sim 1,225$ . Элементы А и В могут быть из отдаленных частей периодической таблицы или соседями. Примерами являются  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$  и  $CaZn_5$ . Фазы Хэгга, в которых разница в размерах максимальна, известны также как фазы внедрения, в них атомы Н, В, С, N и О располагаются в междоузлиях. Водород входит в тетраэдрические пустоты (TiH). Углерод — в октаэдрические (TiC). Заметьте, что TiC имеет ГЦК структуру, в то время как чистый Ti — ОЦК и ГПУ структуры.

Девид Петтифор привнес новое понимание в исследование структуры интерметаллидов. Вместо независимого рассмотрения различных факторов, таких как размер, электроотрицательность и валентность, Петтифор ввел химическую шкалу, которая учитывает эффект этих параметров, а также вклад орбиталей связи. Основываясь на этой химической шкале, Петтифор приписал особое целое число каждому элементу — *число Менделеева* (Pettifor, 1984). В бинарных интерметаллидах это позволило использовать единственный параметр для выбора между разными структурами. С приходом мощных компьютеров с бешеной скоростью стали развиваться расчеты структур и фазовых диаграмм *из первых принципов* (*ab initio*). Тем не менее, неоспорима интуитивная привлекательность правил Юма-Розери и феноменологического подхода Петтифора.

## 10.6. Квазикристаллы

Открытие Шехтманом в 1982 г. сплава алюминия с марганцем, имеющего поворотную ось пятого порядка в пространстве волновых векторов (Shechtman et al., 1984), поставило под вопрос многие широко распространенные представления. Эта фаза, проявляющая икосаэдрическую симметрию, была первой из множества обнаруженных затем материалов, имеющих доселе неизвестный тип структурного упорядочения атомов. Они были названы «квазикристаллами»

в отличие от «истинных кристаллов», которые упорядочены на лежащей в их основе решетке.

Все кристаллы принадлежат одной из 230 кристаллографических пространственных групп и являются периодическими в трех независимых направлениях. То есть имеется некая элементарная ячейка (содержащая одну или более единиц модели), которая повторяется трансляцией в трехмерной (3D) решетке. Симметрия может включать поворотные операции 2, 3, 4 и 6 порядка (возможно, в виде инверсионных или винтовых осей), однако другие виды поворотной симметрии запрещены. В частности, не могут существовать оси *пятого порядка*. (Математическое доказательство этого факта было впервые дано Леонардом Эйлером.) Таким образом, дифракционные картины *кристаллов* никогда не имеют оси симметрии десятого порядка (центр симметрии добавляется процессом дифракции).

Текстуры, состоящие из многих кристаллитов, могут иметь статистический характер и давать любую симметрию. В частности, дифракционная картина текстуры может обладать осью симметрии десятого порядка. Уже более чем столетие известно и признано, что многократно сдвойникованные кристаллы, подобно снежинкам, могут иногда проявлять симметрию десятого порядка. Известны двойниковые кристаллы природной меди с симметрией пятого порядка. Позже (около 1960) с развитием электронной микроскопии были обнаружены мелкие икосаэдрические частицы золота и было показано, что они состоят из 20 ГЦК-кристаллитов золота. Нужно только небольшое искажение, чтобы упаковать двадцать тетраэдрических кристаллитов золота и образовать правильный икосаэдр. Минимизация поверхностного натяжения делает подобное объединение стабильным, если оно достаточно мало. Наблюдения дифракции и электронная микроскопия подтверждают, что такие частицы состоят из обычных кристаллитов золота в 20 ориентациях.

Рентгеновские дифрактограммы квазикристаллов, на которых, как и на дифрактограммах кристаллов, наблюдалось много дискретных пятен, были вполне отличимы от двойников. Картины расположения пятен не соответствовали картинам дифракции от кристаллической решетки, и их интерпретация представляла собой проблему, которая задержала первую публикацию этого открытия на два года. Этот материал не мог быть кристаллом. Но тогда что же он собой представлял? Такой материал стали называть «квазикристаллический», икосаэдрический, или просто «квазикристалл».

Квазикристаллы могут иметь симметрию, отличную от икосаэдрической. В частности, были проведены обширные исследования по *декагональным* (десятого порядка), *октагональным* (восьмого порядка) и *додэкагональным* (двенадцатого порядка) квазикристаллам. Они периодичны в одном направлении, а плоскость, перпендикулярная этому направлению, является квазипериодической. Поэтому их называют «2D-квазикристаллы» (Ranganathan et al., 1997). Наиболее исследованы из них декагональные квазикристаллы. Рисунок 10.5 показывает электронные дифрактограммы декагонального квазикристалла в сплаве Al–Mn (Chattopadhyay et al., 1985a).

Еще до представления в 1984 г. экспериментальных свидетельств, появились теоретические разработки, предвосхитившие это открытие. Исследовалась возможность обобщения и расширения классического формализма в кристаллографии, чтобы включить некоторые другие более общие типы упорядочения,



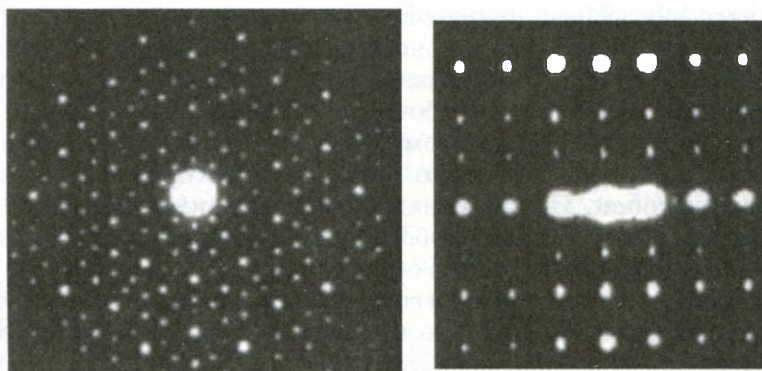


Рис. 10.5. Электронные дифрактограммы декагонального квазикристалла

с которыми мы сталкиваемся в естественном мире, такие как волокна и текстура. Уже давно было показано, в частности, Уильямом Астбюри (который ввел термин «молекулярная биология»), что такие материалы, как шерсть, хлопок и мышца дают дифракционную картину явно некристаллическую, но содержащую много информации. Очевидным парадоксом было то, что стекло (обычно называемое хрусталем, откуда и пошло слово кристалл) дает рентгеновскую дифракционную картину с исключительно диффузным рассеянием без явных пятен или линий, содержащую лишь ограниченную информацию, в то время как шерсть давала сложные явно высокоинформативные картины, нужен был только ключ к их пониманию. Теория рассеяния на спирали была разработана исходя из ранних представлений о структуре шерсти и различных полимеров, таких как полиэтилен.

К тому времени уже были проведены отдельные исследования симметрии пятого порядка, отчасти в связи с обнаружением упомянутых выше икосаэдрически sdвойникованных частиц золота, а также в рамках изучения возможной картины структуры жидкостей и стекол, предложенной Дж.Д. Берналом и Ф.С. Франком, в которой предполагалось, что образование икосаэдрических кластеров из 13 атомов будет мешать достижению кристаллического порядка. Локальный порядок в этом случае доминировал бы над общим. Интересны также наблюдения за вирусными частицами с симметрией икосаэдра. В этом случае частицы могли объединяться в кристаллы в качестве компромисса между локальным и глобальным порядком.

Соответствующие исследования включали также ряд других работ:

1. Оригинальный метод Крамера рассеяния икосаэдра на (3D)-ячейки семи типов, каждая из которых может быть в свою очередь рассеяна на более мелкие версии таких же ячеек, являл собой важный пример *иерархии* как альтернативы периодичности в структуре твердых тел (см. разд. 5.6).
2. Роджер Пенроуз искал набор ячеек с локальными правилами присоединения (как в составной картинке-головоломке), которые заполняли бы плоскость только в виде аperiodической мозаики, т.е. не допуская появления периодической решетки. Такой рисунок заполнения никогда точно себя не повторяет. Он нашел комплект из двух ячеек в виде остроугольного и тупоугольного ромбов, которые обеспечивали аperiodичность

(см. рис. 2.9). (Ранее другие математики (и сам Пенроуз), уже создали мозаики, в которых для апериодичности необходимо было более двух различных ячеек.) Такая мозаика может быть сложена как картинка-головоломка, однако безошибочных локальных правил для размещения кусочков не существует, поэтому на различных этапах может возникнуть необходимость удалить много ячеек и снова продолжить построение другим способом. Пенроуз также указал правила рассечения кусочков на более мелкие, так чтобы бесконечно большая мозаика могла быть получена рекурсивно.

3. Роберт Амман показал, что для соответствующего разбиения 3D-пространства достаточно двух ячеек — вытянутого и сплющенного ромбоэдров Ковалевского (Kowalewski, 1938).
4. Стейнхардт и др. (Steinhardt et al., 1983) проанализировали возможные упаковки сфер, чтобы количественно оценить, насколько часто в них могут появляться икосаэдрические кластеры.
5. Алан Маккей обратился к иерархическим структурам как к альтернативе повторяемости решетки. Пакующиеся пятиугольники оставляют зазоры, а мозаики с правильными пятиугольными ячейками и систематически заполненными зазорами изучались еще Альбрехтом Дюрером и Кеплером. Мозаика Маккея была по существу аналогична мозаике Пенроуза (Maskau, 1982). Было показано, что эта мозаика дает дифракционную картину, которая, как было доказано позже, напоминает дифракционную картину сплавов. Это была часть программы Бернала по созданию «обобщенной кристаллографии», которая включала бы более широкую область упорядоченных структур по сравнению с традиционными кристаллами. Для описания иерархических картин использовался избыточный набор из пяти осей в плоскости или из шести осей в 3D, и соответствующим точкам можно было приписать целочисленные координаты по отношению к этим «псевдорешеткам». Избыточность подразумевает, что могут существовать два несоразмерных шага в одном и том же направлении. (Мы хорошо знакомы с этим явлением, так как периоды Солнца (год) и Луны (месяц) несоизмеримы, что вызывает большие трудности при составлении календаря.)
6. Де Бруййн (De Bruijn, 1981) показал, как мозаики в пространствах размерности 2 и выше могут быть построены из «мультирешеток», пересечения которых определяют тип и порядок укладки ячеек. Мозаика Пенроуза возникает как особый случай.

Таким образом, теоретический механизм был готов настолько, что сразу после публикации экспериментальных наблюдений Левин и Стейнхардт (Levin & Steinhardt, 1984) соотнесли упорядочение в этом сплаве с мозаикой Пенроуза и назвали материал «квазикристаллом».

Было показано, что геометрия икосаэдрических квазикристаллов может быть рассмотрена в качестве ограниченной проекции (проекции среза конечной толщины) из 6D-решетки (Kramer & Neri, 1984). Эта связь с  $N$ -мерной геометрией мало способствовала пониманию физического базиса квазикристаллов, который состоит в компромиссе между локальным и глобальным порядком. Хотя мозаика Пенроуза дает правильный вид дифракционной картины, сплав



не знает ничего о правилах построения Пенроуза, и структура должна возникнуть из локальных межатомных сил.

Несмотря на то что квазикристаллы не имеют трансляционной периодичности, они обладают «квазипериодической» трансляционной симметрией. Эта идея квазипериодичности наилучшим образом проиллюстрирована последовательностью Фибоначчи в 1D, которая была представлена в разд. 2.8. Пример такого 1D-квазикристалла был впервые выявлен Чаттопадхаем и др. (Chattopadhyay et al., 1987) в сплаве Al–Cu–Ni.

Значительным развитием по сравнению с мозаиками, составленными из двух типов ячеек (точнее, псевдо-элементарных ячеек, остроугольных и тупоугольных ромбов или ромбоэдров), стало использование упаковочной единицы только *одного* типа, в случае 2D — десятиугольника (Gummelt, 1995), а в случае 3D — ромбического триаконтаэдра (Lord et al., 2000; 2001), но с возможностью перекрытия ячеек вполне определенными способами. Это значит, что неизбежно существует некоторая внутренняя структура, и необходимость ее совпадения при перекрытии ячеек накладывает ограничения на способы упаковки при заполнении пространства. Стейнхардт и др. усовершенствовали покрытия Петры Гуммельт, чтобы получить правдоподобные модели декагональных квазикристаллов (Steinhardt et al., 1998; Abe et al., 2000; Lord & Ranganathan, 2001a). Эти модели подчеркивают локальное упорядочение и показывают, как глобальное ориентационное упорядочение может развиваться из локального порядка.

Снимки квазикристаллических фаз, выполненные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 10.6), можно использовать для идентификации мотивов, которые могут составлять структуру (Hiraga et al., 1985). Квазикристаллы в течение последних двух десятилетий были наиболее интенсивно изучаемыми интерметаллидами. Все экспериментальные методы, используемые для определения периодических кристаллов, подходят также для определения квазикристаллов. В то время как на раннем этапе основной упор делался на электронную дифракцию и микроскопию, появление моно-

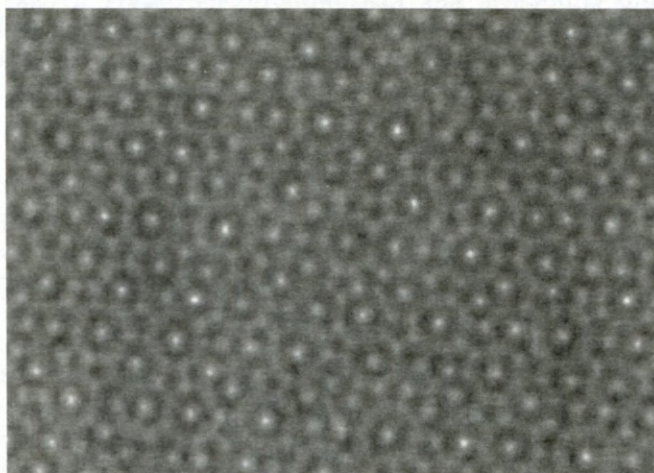


Рис. 10.6. Электронная микроскопия высокого разрешения икосаэдрического квазикристалла, показывающего симметрию пятого порядка (с любезного разрешения К. Хирага)

квазикристаллов большого размера сделало возможным применение сложных методов рентгеновской и нейтронной дифракции. Тем не менее окончательного и убедительного ответа на вопрос «где находятся атомы в квазикристаллах?» пока еще нет.

Заметный прогресс пришел с осознанием того, что некоторые квазикристаллы стабильны, и их обнаружили на равновесных фазовых диаграммах. Примерами могут служить сплавы Al–Pd–Mn, Al–Cu–Fe и Al–Ni–Co. Таким образом, однофазные квазикристаллы высокого качества и чистоты размером порядка нескольких сантиметров возможно получить медленной кристаллизацией. Открытие квазикристаллов было сделано в сплавах алюминий–переходный металл (Cr, Fe, Mn). Затем область исследований быстро расширилась и охватывала уже несколько тройных и четверных сплавов. В дальнейшем было показано, что многие другие системы на основе Li, Ga, Mg, Cd, Ti, Zr и Hf дают квазикристаллы. В общих чертах их можно разделить на метастабильные и стабильные. Икосаэдрические квазикристаллы могут принадлежать «классу Маккея» или «классу Бергмана» в зависимости от величины отношения  $a_R/d$  (где  $a_R$  — постоянная квазирешетки, а  $d$  — средний атомный диаметр). Отношение составляет  $\sim 1,65$  для первого класса и  $\sim 1,75$  для второго.

Появление этих фаз привело к сдвигу парадигмы в системе нашего понимания атомной конфигурации в твердом состоянии. В результате претерпело радикальное изменение само определение кристалла. В 1991 г. Международный союз кристаллографов решил дать новое определение термина «кристалл», который теперь означает любое твердое тело, имеющее существенно дискретную дифракционную картину. В пределах семейства кристаллов сделано различие между *периодическими кристаллами*, которые являются периодическими на атомном уровне, и *аперiodическими*.

Развитию минералогии помогли наблюдения за разнообразными оттенками и различными формами минералов. Основы кристаллографии были несомненно заложены наблюдениями за внешней формой и ее соотношением с внутренней атомной структурой. Интенсивно изучался габитус кристаллов. Таким образом, естественно спросить, как квазикристаллы растут и какую форму они принимают. Внешняя морфология кристалла отражает внутреннюю точечную группу симметрии решетки. Икосаэдрическая фаза растет в форме додекаэдра (рис. 10.7), ромбического триаконтаэдра или любых усеченных многогранни-

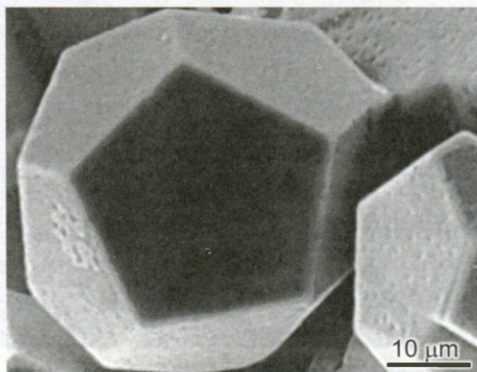


Рис. 10.7. Додекаэдрическая форма роста квазикристалла Al–Cu–Fe



ков между этими двумя. Внутренняя симметрия проявляется также в форме дендритов.

Одним из главных достижений стало понимание того, что структуры квазикристаллов регулируются также концентрацией валентных электронов, и они являются по существу фазами Юма-Розери. Квазикристаллы класса Маккея образуются при отношении  $e/a$ , равном 1.75, в то время как квазикристаллы класса Бергмана образуются при  $e/a$ , равном 2. Использование этого правила помогло открыть новые системы, образующие квазикристаллы (Tsai et al., 1990).

За прошедшие 30 лет в этой области наблюдался взрыв публикаций, ныне насчитывается более десяти тысяч статей. Число систем, в которых найдены квазикристаллы, расширилось более чем до сотни. Было открыто множество квазикристаллов различных типов.

### 10.7. Интерметаллиды со сложной структурой

В той же статье, в которой Полинг сообщал о структуре  $Mg_2Sn$ , он упомянул также об исследовании кристаллической структуры  $NaCd_2$  (Pauling, 1923). В действительности простая и схожая стехиометрия этих двух соединений обманчива. Рентгеновские дифрактограммы были такими сложными, что в то время они не могли быть интерпретированы. Только в 1955 г. у Полинга появилась возможность показать, что  $NaCd_2$  является кубическим кристаллом с параметром элементарной ячейки около 3-нм и более чем с 1152 атомами в ней (Pauling, 1955). Это соединение представляет собой прекрасный пример интерметаллида со сложной структурой. Изучение квазикристаллов привело к возрождению интереса к определению структур интерметаллидов со сложной структурой. Эта область обширна и продолжает расти. В данном разделе будет рассмотрено несколько примеров, иллюстрирующих особенность этой темы. Они включают фазы Франка–Каспера, в том числе соединение Бергмана (Frank & Kasper, 1958), структуру  $\gamma$ -латуни, рациональные аппроксиманты Маккея и кубическую гексагональную фазу Франка в кластерном соединении.

В 1958 г. Франк и Каспер идентифицировали много соединений с большими КЧ, такими как 12, 14, 15 и 16 (рис. 3.19). Координация 12 соответствует икосаэдрическому окружению атома. В фазах Лавеса  $MgCu_2$  атомы Mg имеют КЧ 16 (рис. 3.17), в то время как атомы Cu имеют икосаэдрическую координацию.

Особый интерес представляет кластер, встречающийся в  $Mg_{32}(Zn,Al)_{49}$  (Bergman et al., 1952; 1957) и в R-фазе  $Al_5CuLi_3$  (Audier et al., 1988; 1989), который описан в разд. 6.2. Этот кластер можно представить в виде набора концентрических многогранных «оболочек» — икосаэдра, додекаэдра, второго икосаэдра и усеченного икосододекаэдра. Завершающая оболочка из 60 атомов имеет тот же вид, что и футбольный мяч, такой знакомый по структуре фуллеренов. Этот 104-атомный кластер (рис. 6.10) является важным строительным блоком в квазикристаллах на основе  $s-p$ -элементов, таких как литий и магний. Квазикристаллическая фаза T2 тесно связана с кристаллической R-фазой (Audier et al., 1988; Lord et al., 2000; 2001). Наблюдение икосаэдрической координации в кристаллическом соединении дало возможность Рамачандру Рао и Састри (Rao & Sastry, 1985) найти разумный подход к синтезу квазикристаллов. По-

добные рассуждения независимо использовали Куо с коллегами (Zhang et al., 1985), чтобы получить первый квазикристалл на основе титана, похожий на кубическое соединение  $Ti_2Ni$ .

Иррациональное число  $\tau$  может быть аппроксимировано отношениями последовательных чисел Фибоначчи ( $1/1$ ,  $2/1$ ,  $3/2$  и т.д.), которые можно назвать *рациональными приближениями* золотого сечения. Это понятие из теории чисел может быть перенесено на исследование квазикристаллов, где последовательность кристаллов с большой элементарной ячейкой может рассматриваться как ряд рациональных аппроксимантов квазикристаллов. Электронные дифрактограммы этих рациональных аппроксимантов свидетельствуют о периодичности, но распределение интенсивностей таково, что сильные дифракционные пятна имитируют симметрию квазикристалла. Для икосаэдрических квазикристаллов важны две структуры. Кристалл  $\alpha-Al-Mn-Si$  содержит 55-атомные кластеры с тремя концентрическими оболочками — икосаэдром, икосододекаэдром и вторым икосаэдром — вокруг центрального атома. Он известен как *икосаэдр Маккея* (Маскау, 1962) и является важным строительным блоком в квазикристаллах на основе алюминия и переходных металлов (рис. 6.16). Вторая структура — это ряд соединений на основе кластера Бергмана. Тамура (Tamura, 1997) сделал обзор большого числа сложных интерметаллидов и обратил внимание на значение в этом контексте атомного размера. Важный вклад в эту область исследований внесли Крейнер и Франзен (Kreiner & Franzen, 1995). Они рассматривали различные способы, которыми икосаэдры могут связываться вместе (см. рис. 6.4) и, в частности, определили кластер  $i3$  (рис. 6.3), в котором объединяются три икосаэдра, как важную строительную единицу.

Очевидно, что несколько интерметаллических соединений со сложной кристаллической структурой, включая приведенные выше примеры, имеют ту общую особенность, что они могут быть получены декорированием ГЦК-решетки кластерами атомов металлов. Хотя многие авторы делали акцент на описании кластеров, в реальности связь между кластерами соразмерна со связями внутри кластеров, так что структура реально является 3D-сеткой.

Как пример замечательного совпадения открытий, в 1981 г. в журнале «*Acta Crystallographica*» появились три статьи, выявившие огромное сходство в структурах нескольких интерметаллидов,  $\alpha$ -марганца,  $\gamma$ -латуни и  $Ti_2Ni$ . Хотя кластеры в них содержат от 22 до 29 атомов, все они имеют преимущественно икосаэдрическую координацию (Chabot et al., 1981; Hellner & Koch, 1981; Nyman & Hyde, 1981).

В 1965 г. Франк выдвинул новую идею проецирования 4D-куба для получения точек гексагональной решетки со специфическим отношением  $c/a$ , равным  $\sqrt{3}/2$ . Он назвал ее *кубическим гексагональным* кристаллом за подобие традиционным кубическим кристаллам, состоящее в том, что направления в такой решетке перпендикулярны плоскостям с теми же индексами Миллера–Браве (Frank, 1965). Другие гексагональные решетки с переменным отношением  $c/a$  могут быть получены за счет аффинной деформации кубической гексагональной решетки.

Сложное интерметаллическое соединение с тригональной структурой и 568 атомами —  $\lambda$ -фаза — было определено в элементарной ячейке  $\lambda-Al_4Mn$  Крейнером и Франzenом (Kreiner & Franzen, 1995). Ранганатан и др. (Ranganathan et al., 2002) идентифицировали  $\mu-Al_4Mn$ ,  $\lambda-Al_4Cr$ ,  $Mg-Zn-Sm$  и множество



родственных интерметаллидов, отличающихся уникальной совокупностью икосаэдров, как кубический гексагональный кристалл Франка. Гексагональные фазы в системах Al–Mn, Al–Cr и Mg–Zn–Re были также соотнесены с квазикристаллами. Их строение порождается многогранниками Фриауфа и икосаэдрическими связями и приводит к кристаллу с иерархией масштабов; имеются также интересные связи с гексагональными квазикристаллами, гексагональными фазами, а также с их производными структурами ромбической и более низкой симметрии.

## 10.8. Металлические стекла

Поразительная демонстрация Тернбуллом того факта, что ртуть можно переохладить почти до  $0.67T_m$  (где  $T_m$  — температура плавления) (Turnbull, 1952) привела Франка (Frank, 1952) к выдвижению плодотворной идеи, что для жидкостей характерна икосаэдрическая координация, предотвращающая легкую кристаллизацию в структуры с плотной упаковкой. Несомненно, это тот же ход мысли, который привел Франка в сотрудничестве с Каспером (Frank & Kasper, 1958) к описанию структур сложных интерметаллических соединений с помощью икосаэдров и многогранников более высокой координации. В свою очередь, это вдохновило Бернала (Bernal, 1959) на развитие модели структуры жидкостей на основе случайных плотноупакованных структур. Эта последовательность идей имела на протяжении десятилетия необыкновенно сильное влияние на наше понимание структур металлов.

Многообещающие особенности металлических стекол вызвали у металлургов мечту о новых сплавах, которые образовывали бы стекла при низких скоростях охлаждения подобно оксидным стеклам, давая, таким образом, возможность их массового производства. Эта мечта воплотилась в реальность благодаря начавшимся с 1988 г. пионерским исследованиям Иноуэ. Вклад его группы (Сендай, Япония), представленный в литературе большим числом статей, охватывает широкий спектр многокомпонентных сплавов, касается почти всех аспектов науки о стекле и доминирует в этой области (Inoue, 1998; 2000). Несколько значительных публикаций принадлежит группе Джонсона из Калтеха (Johnson, 1999), где пионерские исследования Дувеза (Duwez) положили начало науке о металлических стеклах. Хотя исходные сплавы основывались на лантанидах, постепенно происходило расширение элементной базы, так что сегодня более дюжины различных металлов составляют базу для объемных металлических стекол. Таким образом, впервые появилась возможность исследования свойств стеклообразного состояния и состояния переохлажденной жидкости во временном и пространственном масштабах, ранее считавшихся недостижимыми. Совершенно неожиданным результатом явилось возникновение в них нанокристаллов при расстекловании, что прокладывает путь к объемным наноструктурным материалам. Некоторые стекла дают начало квазикристаллам, что ведет к объемным наноквазикристаллическим материалам и указывает на связь с икосаэдрическим порядком, по крайней мере для некоторых из этих стекол.

Разработка прогностической модели, которая дала бы возможность определить семейства сплавов и области составов, образующих объемные стекла, остается важнейшей научной проблемой. Открытие сплавов развивается в на-

стоящее время эмпирическим путем. Три главных фактора, которые облегчают формирование стекла, — это несоответствие атомных размеров, высокая отрицательная величина теплоты смешения и многокомпонентная система сплава. Общепринятые эмпирические правила образования стекол были изложены Иноуэ (Inoue, 1995). В то время как первые два критерия были приняты с самого начала изучения металлических стекол, необходимость многокомпонентности была осознана только после появления объемных металлических стекол и часто обозначается как «принцип беспорядка» при формировании стекла. Разумное обоснование этого принципа опирается на следующие аргументы. Исследование кристаллических структур соединений и фаз твердых растворов показывает, что, когда порядок структуры переходит от одноатомного к бинарному, тройному и более высокому, число новых типов структуры уменьшается. Таким образом, для зарождения кристаллов в расплаве многокомпонентной системы необходима диффузия на большие расстояния. Введение нового компонента в сплав также превносит локальное напряжение на атомном уровне наряду с химическим беспорядком, расстраивая кристаллическую структуру. Для двух атомов, отличающихся размерами, существует критическая максимальная растворимость в обоих предельных твердых растворах. Вне этих критических концентраций твердые растворы становятся топологически нестабильными относительно перехода в стеклообразную фазу. Многокомпонентные стеклообразующие сплавы содержат элементы, существенно различающиеся атомными размерами. При большом различии в атомных размерах плотность случайной упаковки сплава увеличивается.

Не существует описания металлических стекол, основанного на случайных сетках, как в теории кварцевых стекол. Наиболее предпочтительная модель, которая нашла наибольшую поддержку в описании структуры металлического стекла, — это политетраэдрическая модель. Треугольник с тремя сферами в вершинах представляет собой плотноупакованную конфигурацию. Добавление четвертой сферы приводит к правильному тетраэдрическому расположению. Правильными тетраэдрами нельзя замостить пространство, неизбежно появляются другие конфигурации, по мере того как все больше сфер упаковываются вместе. Существуют только восемь выпуклых многогранников с гранями в виде равносторонних треугольников, *дельтаэдры Бернала* (рис. 4.9). Некоторые из них — пустоты, которые могут быть заполнены атомами неметаллов. Например, в стеклах на основе Pd с P в качестве составляющего сплав элемента, каждый атом P окружен шестью атомами Pd в вершинах тригональной призмы. Окружающие эту призму три атома P формируют дельтаэдр с 14 гранями. Стоит упомянуть также, что икосаэдр является одним из дельтаэдров. Он, по-видимому, является основной структурной единицей стеклов со связью металл–металл и, особенно, стекол на основе Zr, Hf и Ti. Кристаллизация некоторых стекол приводит к квазикристаллам, что также указывает на икосаэдрический порядок в структуре стекла. Однако следует отметить, что политетраэдрическая структура типа Бернала не может служить адекватной моделью металлических стекол, поскольку пустоты в ней слишком редки.

Среди различных триангулированных многогранников три многогранника Бернала (8, 9, 10 вершин) и четыре многогранника Франка–Каспера (12, 14, 15 и 16 вершин) представляются наиболее важными. Можно отметить отсутствие многогранников с 11 и 13 вершинами. Если рассмотреть картину дисклина-



ций, то видно, что дельтаэдры Бернала характеризуются положительными дисклинациями, в то время как многогранники Франка–Каспера отмечены отрицательными. Интересно подчеркнуть, что хотя металл-металлоидные и металл-металлические стекла, по-видимому, совсем разные, они структурно связаны посредством картины дисклинаций.

Многообещающим подходом к пониманию структуры металлических стекол является модель упаковки кластеров Дана Миракла (Miracle, 2004), которая уже упоминалась в конце разд. 4.9. Эта модель может включать до трех видов «растворенных» атомов ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) и атом «растворителя»  $\Omega$ . Для каждого типа атома «растворителя» существует характерное число атомов  $\Omega$ , определяемое отношением атомных радиусов, которые могут присутствовать в его первой координационной сфере. На рисунке, представленном Мираклом,  $\alpha$ -кластеры, имеющие общие атомы  $\Omega$ , плотно упакованы в ГЦК-сетку. Атомы  $\beta$ - и  $\gamma$ - занимают октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Аморфное состояние материала, таким образом, выражается, в основном, в произвольности получающегося расположения «растворенных» атомов. Модель способна довольно точно предсказывать состав металлического стекла.

Используя сложные экспериментальные рентгеновские методы, Шенг и др. (Scheng et al., 2006) получили подробную информацию о структуре на ближних и средних расстояниях для ряда бинарных металлических стекол. В их работе найдены виды и статистическое распределение областей Вороного и соответствующие координационные оболочки «растворенных» атомов, а также определено влияние на это распределение размера атома. Преобладают координационные многогранники Франка–Каспера. Обнаружены также структуры на средних расстояниях, включающие кластеризацию основных типов кластеров. Эта работа, позволившая проверить гипотетические модели, такие как модели, предложенные Мираклом (Miracle, 2004), знаменует очень важный прогресс в понимании состояния металлического стекла.

## 10.9. Нанокристаллы

Ричард Фейнман еще в 1959 г. указал, что «внизу полно места», и в провидческом утверждении описал возможности, предоставляемые наноструктурированными материалами (Feynman, 1960). Следующее главное событие пришлось на 1984 г., когда Герберт Глейтер синтезировал нанокристаллы путем конденсации инертного газа и дал название и среду обитания наноструктурным материалам. Наноструктурные материалы определяются как материалы, у которых по крайней мере один размер меньше 100 нм (Gleiter, 2000). Объемная доля атомов на их поверхностях разделов составляет не менее 1 %. Рисунок 10.8 показывает ПЭМ-снимок нанокристаллического палладия (Ranganathan et al., 2000). Преобладание атомов на поверхностях разделов, как ожидают, придаст этим материалам некоторые уникальные свойства.

Первоначальные методы получения давали нанометаллы в малых количествах, и прогресс был медленным. Но недавним замечательным достижением стало получение объемных нанокристаллических материалов путем расстеклования или непосредственной закалки расплава. Они могут возникать из-за фазового разделения в жидкости или стекле. Такое мелкомасштабное разделение перед кристаллизацией и определяет нанометровый масштаб кристаллизации.

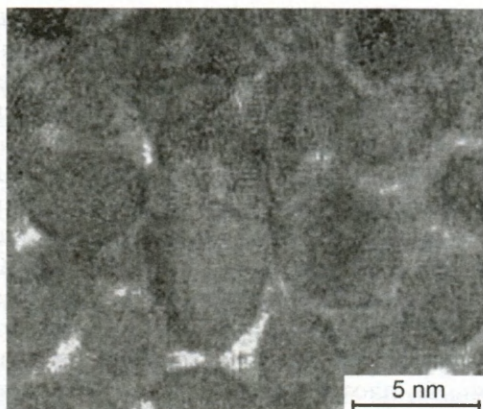


Рис. 10.8. Просвечивающая электронная микроскопия нанокристаллического палладия

С другой стороны, большое число появляющихся при закалке зародышей могло приводить к высокой скорости зарождения и медленному росту. Иноуэ (Inoue, 2000) обнаружил, что подобная нанокристаллизация в сплавах Zr вызывается добавлением таких элементов, как Au, Ag, Pd и Pt. Они интенсивно взаимодействуют с Zr и могут привести к образованию кластеров в стекле и последующей нанокристаллизации, что в ряде стекол приводит к наноквазикристаллам. Это одна из развивающихся областей исследования (Li et al., 2001; Louzguine et al., 2001).

### 10.10. Спирали

Как мы видели в гл. 7, существует тесная связь между заполнением пространства и спиралью. Спирали и плотная упаковка сферических объектов — это две близко связанные проблемы (Boerdijk, 1952; Lord & Ranganathan, 2001b; Lord 2002). Например, спираль Бердийка–Коксетера, которая получена как линейная упаковка правильных тетраэдров, дает очень эффективное решение некоторых проблем плотной упаковки. Формы биологических спиралей определяются различными типами сил взаимодействия, включая стерическое отталкивание. Таким образом, поиск максимальной плотности может привести к структурам, близким к спирали Бердийка–Коксетера. Садок и Ривьер связали геометрию спирали Бердийка–Коксетера со структурой  $\alpha$ -спирали в белках и на основе этого смоделировали сложную структуру тройной спирали белкового коллагена (Sadoc & Rivier, 1999; Lord & Ranganathan, 2001b). Характерная аперриодичность спиралей позволяет дать описание этих молекул как «биологических квазикристаллов». Такой геометрический подход к структуре белка, инициированный Садоком и Ривьером (Sadoc & Rivier, 1999a, b) и Садоком и Моссерри (Sadoc & Mosseri, 1999), основан на проекции 4D-политопы  $\{3, 3, 5\}$  (Sadoc, 2001). Особенно яркими примерами спиралей в исключительно сложных металлдах являются плотноупакованные стержни из тетрагональных спиралей в  $\beta$ -марганце (рис. 7.7) и удивительная двойная спираль из икосаэдров, обнаруженная Бостремом и Лидиным (Boström & Lidin, 2002) в фазе кобальт–цинк (рис. 7.8).



### 10.11. Клатраты

Структуры, дуальные политетраэдрическим пространственным заполнениям Франка—Каспера, полученные соединением центров каждой пары объединенных гранями тетраэдров, уже встречались в гл. 3. Они являются заполнениями пространства многогранниками с 12, 14, 15 и 16 гранями. Рисунок 3.23 показывает сетку водородных связей гидрата хлора, структуру которой можно описать как заполнение пространства додекаэдрами и 14-гранниками. Другой клатрат содержит додекаэдры и 16-гранники (рис. 3.22) и дуален рассмотренной выше структуре  $\text{MgCu}_2$ . В настоящее время среди металлургов наблюдается всплеск интереса к клатратам, поскольку кремний и германий формируют клатратные структуры с пустотами, занятыми атомами щелочных металлов.

Структура пены с наименьшей площадью в единице объема привлекла внимание металлургов из-за ее связи со структурой зерен металлов. Решение этой задачи, данное Кельвином, считалось оптимальным в течение долгого времени вплоть до того момента, когда Вейр и Фелан (Weaire & Phelan, 1994) открыли, что упаковка додекаэдров и 14-гранников дает несколько меньшую площадь на единицу объема. Таким образом, одинаковые подходы находят применение в таких разных материалах, как интерметаллиды, клатраты и мыльная пена.

### 10.12. Заключение

Целью этой главы было обратить внимание на разнообразие металлических структур, многие из которых до недавнего времени оставались неизвестными, и таким образом заострить внимание на том, как геометрические принципы, представленные в предыдущих главах, становятся инструментом для описания этих структур. Те же геометрические принципы, что лежат в основе структур сплавов, имеющих обескураживающее многообразие сложных фаз, определяют также строение существующих в природе минералов и сложную молекулярную архитектуру биологических систем. Эти взаимосвязанные геометрические принципы рождаются из изучения типов форм, возможных в евклидовом 3D-пространстве, и образуют основу науки морфологии.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### КАК ОБРАЩАТЬСЯ С НОВОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

---

Что обычно требуется для представления результатов исследований геометрии, связанной с новыми материалами, — это двумерные (2D)-рисунки или объемные модели, которые можно получить с помощью процесса стереолитографии, плюс расчеты различных числовых параметров, таких как координаты, площади или объемы, или кривизны. Компьютерные системы всегда находятся в изменчивом состоянии, когда новые разработки, как в программном обеспечении, так и в «железе», соседствуют с устареванием знакомых программ. Тем не менее мы должны кратко упомянуть некоторые из теперешних систем, которые мы использовали и которые мы рекомендуем.

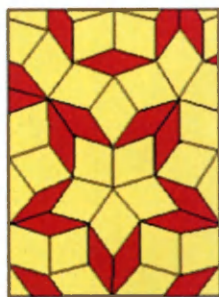
На первое место мы должны поместить коммерческую программу **Mathematica** (мы использовали версию 5.1), которая обеспечивает самые общие компьютерные вычисления. Она весьма сложна и является языком высшего уровня, однако позволяет начать с простейших вычислений типа  $3 + 4 = 7$  и постепенно двигаться к самой сложной математике. Создатель этого языка высокого уровня сознательно использовал, например, полностью распознаваемые слова для различных процессов, с тем чтобы не было необходимости запоминать перечень произвольных сокращений. Система является интерпретируемой, команды выполняются по очереди, но при выполнении одной команды сложные процедуры компилируются. Она была создана под влиянием исходного языка **BASIC**, разработанного в Дартмутском колледже Джоном Кемени и Томасом Курцем с целью сделать компьютерные вычисления доступными для всех студентов. В частности, система не была запатентована или защищена авторским правом, а была открытой. На программе **Mathematica** также сказало влияние языка **APL**, разработанного Иверсом примерно в 1962 г. и давшего возможность манипулировать блоками данных как отдельными символами.

Главной особенностью оригинальной версии **BASIC** была возможность решить матрицу линейных уравнений, где вся сложность была спрятана в функции **INV[]**, которая инвертировала матрицу. Эта функция не включена в большинство последующих версий **BASIC**, в которых утрачена первоначальная простота матричных операций.

**Mathematica** производит почти все мыслимые типы вывода данных: числовые, графические, алгебраические и текстовые с высокой производительностью и простотой. Например, 3D-функция может быть представлена в виде графика и затем выведена в качестве файла \*.STL, пригодного для стереолитографии.

Все же мы должны упомянуть программу **PowerBasic** (мы использовали версии DOS 3.5 и 8.0 для Windows), которая представляет собой коммерческий пакет, имеющий очень простой пользовательский интерфейс, и дает пользователю скорость и производительность базового языка C++. **PowerBasic** скомпилирована и работает очень быстро. Программы, написанные на языке Фортран, могут быть легко преобразованы в программы для **PowerBasic**.

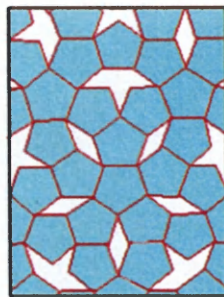




*a*



*б*



*в*

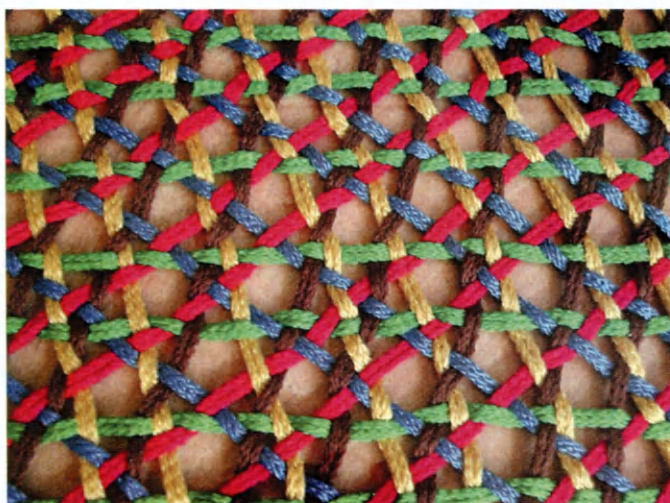


*г*



*д*

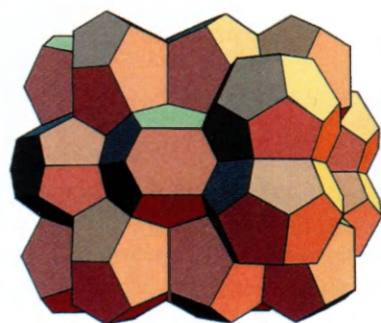
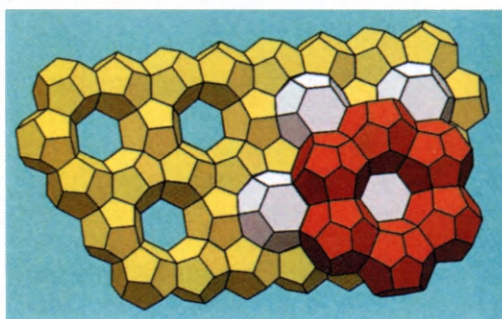
**Вставка I.** Образцы мозаик Пенроуза: (*a*) ромбическая; (*б*) воздушные змеи и стрелы; (*в*) пятиугольники; (*г*) наложение мозаик (*a*) и (*б*) — заметьте, что все «толстые» ромбы одинаково декорированы воздушным змеем и стрелой; (*д*) наложение (*a*) и (*в*), демонстрирующее эквивалентность замощений ромбами и пятиугольниками



**Вставка II.** Пятинитевый плетеный рисунок на основе ромбической мозаики Пенроуза. Фрагмент кофейного столика, спроектированного и выполненного Робертом Маккеем



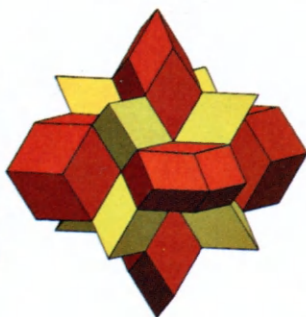
**Вставка III.** Области Вороного вокруг 152 атомов в элементарной ячейке кристалла  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$



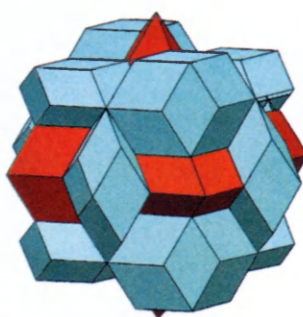
**Вставка IV.** Две проекции разбиения пространства на области Вороного для кристалла  $\text{Zr}_4\text{Al}_3$



*a*



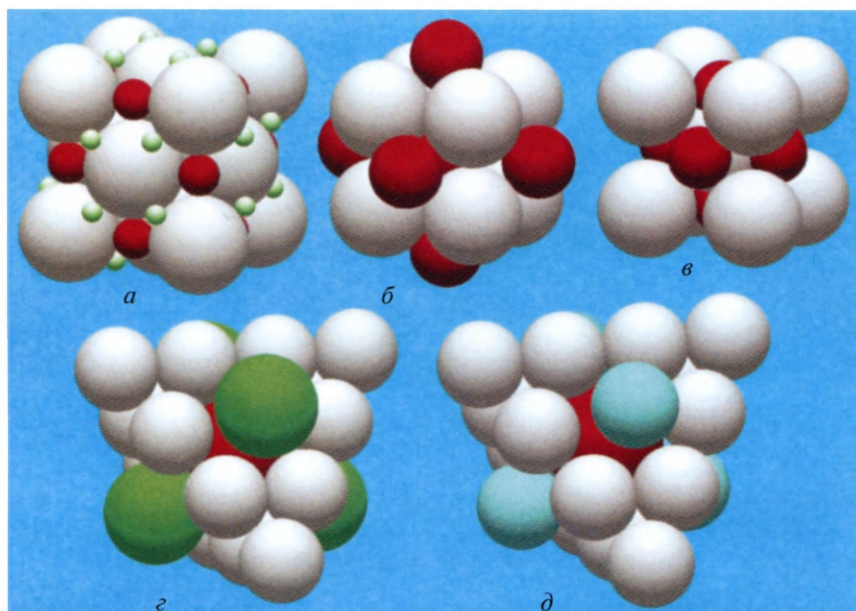
*б*



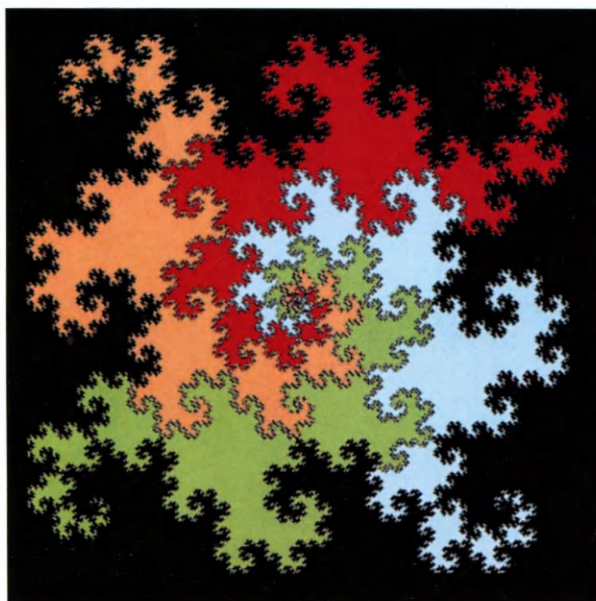
*в*

**Вставка V.** Периодическая упаковка вытянутых ромбоэдров Ковалевского и ромбических додекаэдров; (*a*) кубическая элементарная ячейка содержит восемь вытянутых ромбоэдров; (*б*) ромбические додекаэдры центрированы по средним точкам граней элементарной ячейки и (*в*) фигура вокруг средней точки ребра элементарной ячейки

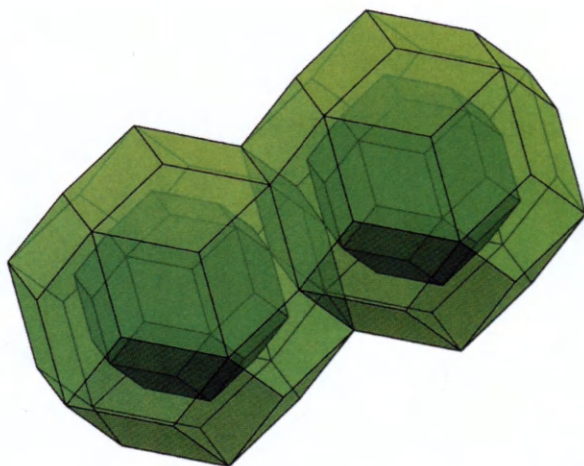




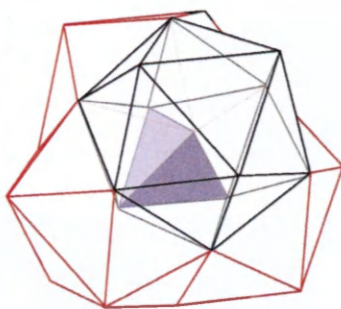
**Вставка VI.** Верхний ряд: (а) ГЦК-упаковка шаров с более мелкими шарами в октаэдрических (красные) и в тетраэдрических (зеленые) междоузлиях; (б) красные шары, занимающие пустоты в примитивной кубической матрице из плотноупакованных шаров; (в) ОЦК-матрица шаров с более мелкими шарами, занимающими пустоты. Нижний ряд: (г) упаковка типа Лавеса шаров трех типов с оптимизированным коэффициентом упаковки; (д) модифицированная фаза Лавеса  $AB_5$ , в которой половина крупных атомов замещена мелкими атомами



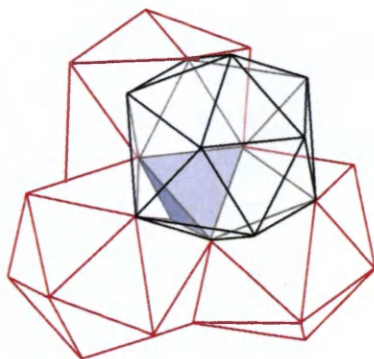
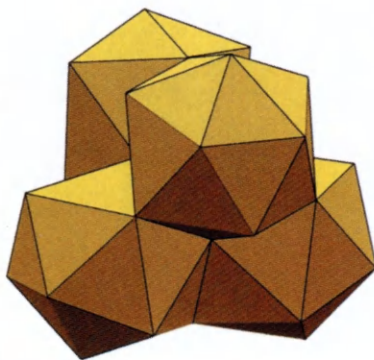
**Вставка VII.** Ячейка, полученная из четырех кривых дракона



**Вставка VIII.** Два тридцатигранных кластера R-фазы, демонстрирующие «двойникование» вдоль оси третьего порядка. Обращает на себя внимание способ возникновения общих вершин у внутренних и внешних триаконтаэдров



**Вставка IX.** 26-атомный кластер  $\gamma$ -латуни, представленный в виде четырех взаимопроникающих икосаэдров

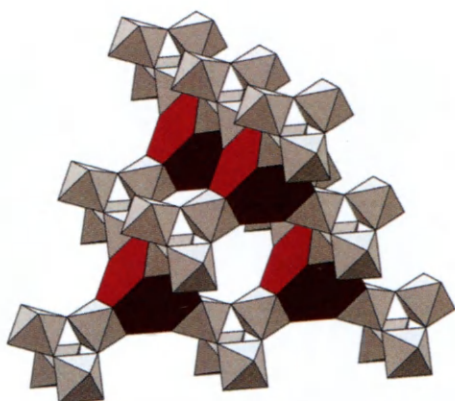


**Вставка X.** Кластер Пирса. Четыре икосаэдра на гранях тетраэдра

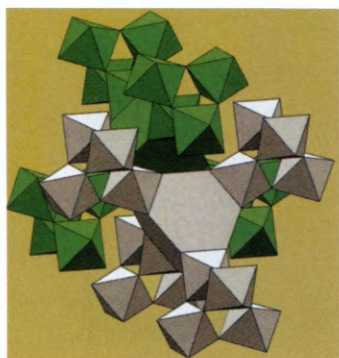




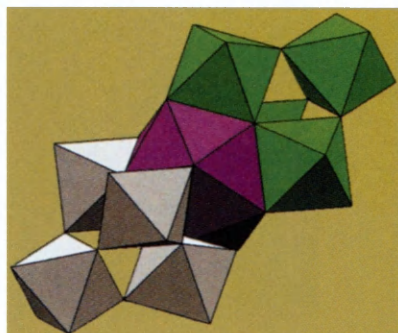
**Вставка XI.** Модель фрагмента бесконечного «правильного» многогранника  $\{3, 7\}$



**Вставка XII.** D-сетка, в которой узлы — чередующиеся модули пирохлора и усеченные тетраэдры



**Вставка XIII.** Две взаимопроницающие D-сетки многогранников



**Вставка XIV.** Икосаэдр, связывающий два модуля пирохлора

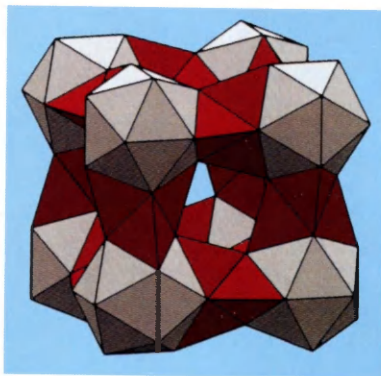


*a*

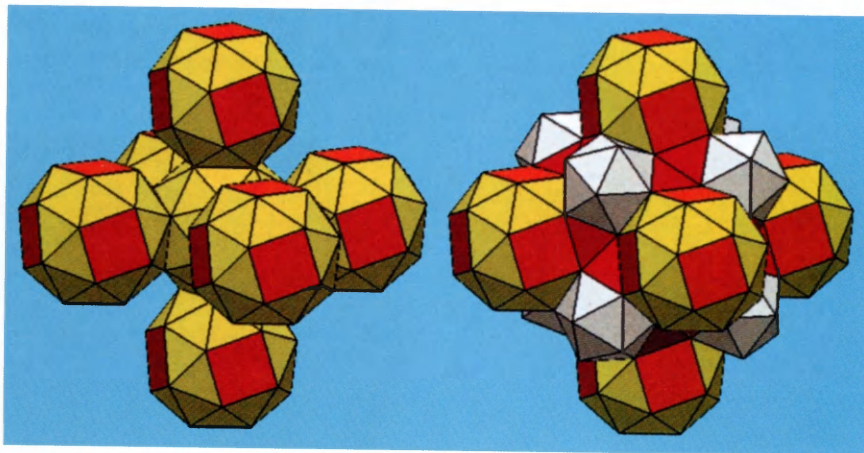


*б*

**Вставка XV.** (а) Структура  $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Al}_{18}$ , построенная из единиц пирохлора и икосаэдров; (б) икосаэдры образуют сетку из *L*-модулей, соединенных вершинами



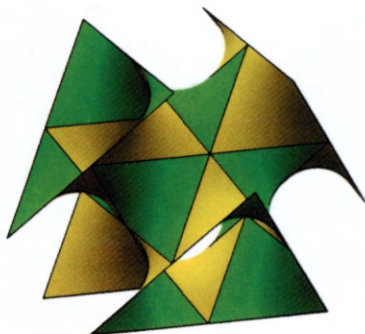
**Вставка XVI.** Четырехлучевая звезда, *stella quadrangula* (четыре тетраэдра на гранях центрального тетраэдра) и (справа) сетка из икосаэдров и четырехлучевых звезд



*a*

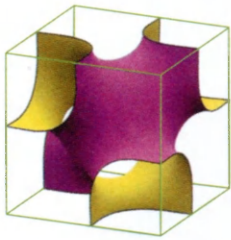
*б*

**Вставка XVII.** (а) Разреженное расположение курносых кубов и (б) заполняющая пространство упаковка из тетраэдров, икосаэдров и курносых кубов как модель структуры  $\text{NaZn}_{13}$

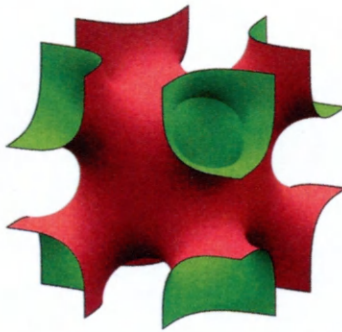


**Вставка XVIII.** Фрагмент *D*-поверхности, состоящий из 18 четырехугольников Шварца

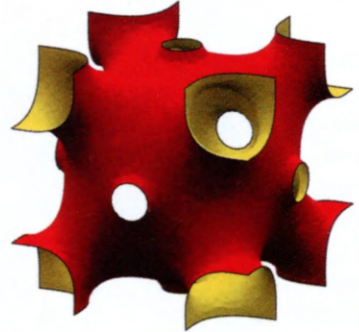




*a*

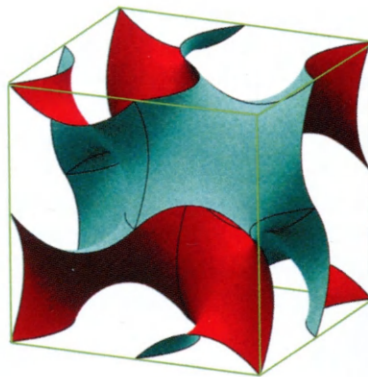


*б*



*в*

**Вставка XIX.** Три порождаемые отражениями TPMS, открытые Аланом Шёном: (*a*)  $1/8$  элементарной ячейки FRD; (*б*) элементарная ячейка IWP; (*в*) OCTO (во всех трех случаях грани ограничивающих кубов являются плоскостями зеркального отражения)



**Вставка XX.** Элементарная ячейка гироида, открытого Шёном

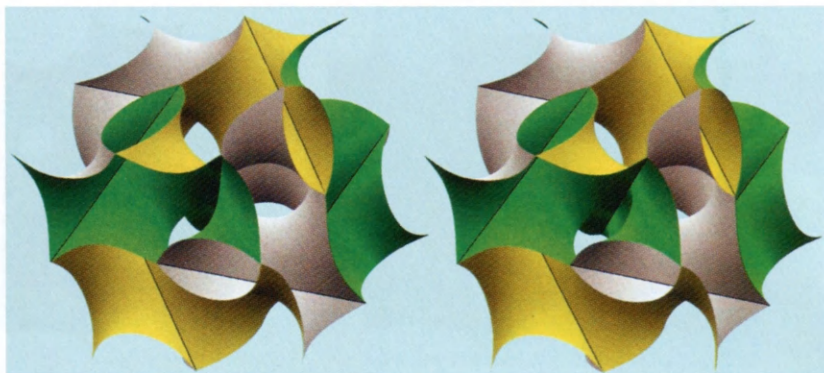


*a*

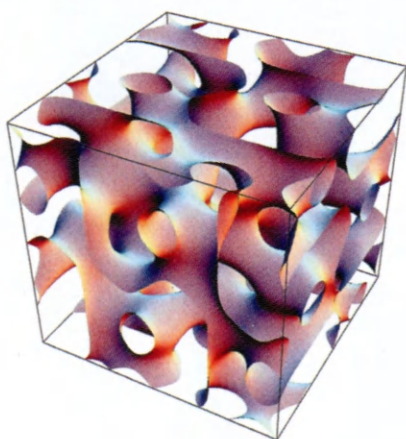


*б*

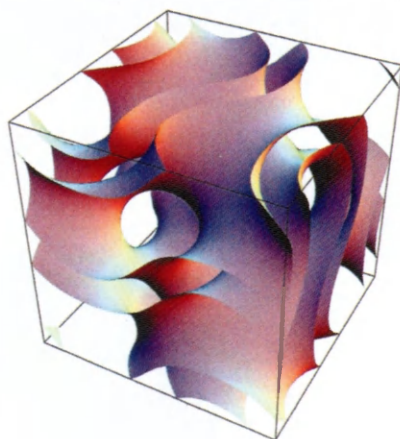
**Вставка XXI.** (*a*) Два девятиугольных порождающих участка в  $1/8$  элементарной ячейки поверхности  $C(\pm Y)$  и (*б*) два девятиугольника, охваченные «катеноидо-подобным» порождающим участком поверхности  $\pm Y$



**Вставка XXII.** Стереизображение элементарной ячейки спирали Архимеда Элсера



**Вставка XXIII.** Поверхность  $S(Y^{**})$  фон Шнеринга и Неспера, задаваемая уравнением  $3(\sin X \cos Y + \sin Y \cos Z + \sin Z \cos X) + 2(\sin 3X \cos Y + \sin 3Y \cos Z + \sin 3Z \cos X - \sin X \cos 3Y - \sin Y \cos 3Z - \sin Z \cos 3X) = 0$ . Эта нулевая поверхность имеет ту же симметрию  $I43d-I4_132$ , что и гироид. Существует ли минимальная поверхность с такой топологией и симметрией, неизвестно



**Вставка XXIV.** «Двойной» гироид. Нулевая поверхность с симметрией  $(I4_132)$  и топологией семейства поверхностей постоянной средней кривизны, которому принадлежит гироид. Формула  $-0,8(\sin 2X \sin Y \cos Z + \sin 2Y \sin Z \cos X + \sin 2Z \sin X \cos Y) - 0,2(\cos 2X \cos 2Y + \cos 2Y \cos 2Z + \cos 2Z \cos 2X) + 0,33 = 0$



Мы использовали еще две заслуживающие внимания и свободно доступные системы программного обеспечения.

Система **Surface Evolver**, созданная и поддерживаемая Кеном Бракке, по существу является системой анализа на основе метода конечных элементов, которая решает все проблемы с поверхностями, подверженными всем видам сил и ограничений, кроме поверхностного натяжения. Мы обнаружили, что она имеет и более широкие применения. Она может давать картинки, но также и файлы 3D-структуры (\*.QUAD), что позволяет переносить структуры на другие программы.

Свободно доступная система **Povray** является бесценной для получения реалистических картинок. Эта программа включает трассировку лучей из точки наблюдения и дает картины сцен почти художественного качества. Ее использование поглотит любое время, которым располагает пользователь, но результаты могут быть очень впечатляющими.

Помимо стандартных систем графики, таких как **CorelDraw**, **Paint Shop Pro** и **Photoshop**, которые очень удобны для создания картинок, существуют специальные программы для обработки кристаллических структур. В частности, свободно доступная программа **Mercury** обрабатывает структуры из Кристаллографической базы данных Кембриджа, формат которых стандартизирован в виде \*.CIF и \*.PDB файлов, полученных кристаллографами, и файлов из баз данных по белку.

Программа **SolidView** свободно доступна и позволяет визуализировать файлы \*.STL.

Для общей обработки текстов мы рекомендуем программу **Acrobat Reader**, и также **OpenOffice**, представляющую собой обширную свободно доступную систему, имитирующую соответствующее коммерческое программное обеспечение обработки текстов, стандартных представлений слайдов и других подобных применений.

- Abe, E., Saitoh, K., Takakura, H., Tsai, A. P., Steinhardt, P. J. & Jeong, H.-C. Quasi-unit-cell model for an Al-Ni-Co ideal quasicrystal based on clusters with broken tenfold symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4609–12.
- Almgren Jr., F.J. *Plateau's Problem: an Introduction to Varifold Geometry*. Benjamin, New York (1966); revised edition, American Mathematical Society, Providence, RI (2001).
- Amelinckx, S., Zhang, X.B., Bernaerts, D., Zhang, X.F., Ivanov, V. & Nagy J.B. A formation mechanism for catalytically grown helix shaped graphite nanotubes. *Science* 265 (1994) 635–9.
- Andersson, S. An alternative description of the structure of  $\text{Rh}_7\text{Mg}_{44}$  and  $\text{Mg}_6\text{Pd}$ . *Acta Cryst. A* 34 (1978) 833–5.
- Andersson, S. & Hyde, S.T. The intrinsic curvature of solids. *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 1–17.
- Andreini, A. Sulle reti di poliedri regolare e semiregolari e sulle corrispondenti reti correlative. *Memorie della Societa Italiane delle Scienze* 14 (1907) 75–129.
- Appelbaum, J. & Weiss, Y. The packing of circles on a hemisphere. *Meas. Sci. Technol.* 10 (1999) 1015–19.
- Aste, T. Circle, sphere and drop packings. *Phys. Rev. B* 53 (1996) 2571–9.
- Aste, T. & Weaire, D. *The Pursuit of Perfect Packing*. Institute of Physics Publishing, Bristol, UK (2000).
- Aston, M.W. Icosahedral packing of equal spheres using five basic cells. *Hyperspace* 8(2) (1999) 34–52.
- Atiyah, M. & Sutcliffe, P. Polyhedra in physics, chemistry and geometry. *Milan J. Math.* 71 (2003) 33–58.
- Audier, M. & Duneau, M. Icosahedral quasiperiodic packing of fibers parallel to fivefold and threefold axes. *Acta Cryst. A* 56 (2000) 49–61.
- Audier, M. & Guyot, P.  $\text{Al}_4\text{Mn}$  quasicrystal atomic structure, diffraction data and Penrose tiling. *Phil. Mag. B* 3 (1986) L43–51.
- Audier, M. & Guyot, P. The structure of the icosahedral phase – atomic decoration of the basic cells. In: *Quasicrystalline Materials: Proc. ILL/Codest Workshop, Grenoble 1988* (Janot, Ch. & Dubois, J. M., eds.). World Scientific, Singapore (1988) 181–94.
- Audier, M., Pannetier, J., Leblanc, M., Janot, C., Lang, J. M. & Dubost, B. An approach to the structure of quasicrystals: A single crystal X-Ray and neutron diffraction study of the  $\text{R-Al}_5\text{CuLi}_3$  phase. *Physica B*, (1988) 136–42.
- Audier, M., Janot, Ch., de Boissieu, M. & Dubost, B. Structural relationships in intermetallic compounds of the Al-Li-(Cu, Mg, Zn) system. *Phil. Mag. B* 60 (1989) 437–88.
- Baer, S. *Zome Primer*. Zomeworks Corp., Albuquerque, NM (1970).
- Baer, S. The 31–zone structural system. In: *Third International Conference on Space Structures* (Nooshin, H., ed.). Elsevier, New York (1984) 872–5.
- Baerlocher, Ch., Meier, W. M. & Olson, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*. (5th ed.) Elsevier, New York (2001).
- Bausch, A.R., Bowick, M.J., Cacciuto, A., Dinsmore, A.D., Hsu, M.F., Nelson, D.R., Nikolaidis, M.G., Travesset, A. & Weitz, D.A. Grain boundary scars and spherical crystallography. *Science* 299 (2003) 1716–8.
- Belin, C.H.E. & Belin, R.C.H. Synthesis and crystal structure determinations in the  $\Gamma$  and  $\delta$  phase domains of the iron-zinc system: electronic and bonding analysis of  $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{39}$  and  $\text{FeZn}_{10}$ , a subtle deviation from the Hume-Rothery standard? *J' Solid state Chem.* 151 (2000) 85–95.
- Bergman, G., Waugh, J.L.T. & Pauling, L. Crystal structure of the intermetallic compound  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  and related phases. *Nature* 169 (1952) 1057–1058; The crystal structure of the metallic phase  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ , *Acta Cryst.* 10 (1957) 254–9.
- Bernal, J.D. A geometrical approach to the structure of monatomic liquids. *Nature* 183 (1959) 141–7.
- Bernal, J.D. Geometry of the structure of monatomic liquids. *Nature* 185 (1960a) 68–70.
- Bernal, J.D. The structure of liquids. *Scientific American* 201 (1960b) 124–31.



- Bernal, J.D. The structure of liquids. *Proc. Roy. Soc. London A* 208 (1964a) 299–322.
- Bernal, J.D. The structure of liquids. *New Sci.* 8 (1964b) 453–5.
- Bernal, J.D. & Carlisle, C.H. The range of generalised crystallography. *Kristallografiya* 13 (1968) 927–951; *Sov. Phys. – Cryst.* 13 (1969) 811–31.
- Bernal, J.D. & Cherry, I.A., Finney, J.L. & Knight, K.R. An optical machine for measuring sphere coordinates in random packing. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 3 (1970) 388–90.
- Bilinski, S. Über die Rhombenisoeder. *Glasnik matematičko-fizički i astronomeski* 16 (1960) 251–62.
- Blatov, V.A. & Shevchenko, A.P. Analysis of voids in crystal structures: the methods of ‘dual’ crystal chemistry. *Acta Cryst. A* 59 (2003) 34–44.
- Blum, Z., Lidin, S. & Thomasson, R. Zeolites: conveyors of non-Euclidean geometry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 953–6.
- Boerdijk, A.H. Some remarks concerning close-packing of equal spheres. *Philips Res. Rep.* 7 (1952) 303–13.
- Bonnet, O. Note sur la théorie générale des surfaces. *Comptes Rendu* 37 (1853) 529–32.
- Booth, D. The new Zome primer. In: *Fivefold Symmetry* (Hargittai, I., ed.). World Scientific, Singapore (1992) 221–33.
- Bostrom, M. & Lidin, S. Preparation and double-helix icosahedra structure of  $\delta$ -Co<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub>. *J. Solid State Chem.* 166 (2002) 53–7.
- Bourgoin, J. *Les Elements de l’Art Arabe: le Trait des Entrelacs*. Firmin-Didot, Paris (1879); republished as *Arabic Geometrical Pattern and Design*. Dover, New York (1973).
- Bradley A.J. & Jones, P. An X-ray investigation of the copper-aluminium alloys. *J. Inst. Met.* 51 (1933) 131–62.
- Bradley, A.J & Thewlis, J. The structure of  $\gamma$ -brass. *Proc. Roy. Soc. London A* 112 (1926) 678–81.
- Brakke, K.A. The Surface Evolver. *Experimental Math.* 1 (1992) 141–165: <http://www.susqu.edu/brakke/evolver/evolver.htm>
- Brakke, K.A. The Surface Evolver and the stability of liquid surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 354 (1996) 2143–57.
- Brakke, K.A. *Plateau’s Problem*. American Mathematical Society Providence, RI (2001).
- Bravais, L. & Bravais, A. Essai sur la disposition des feuilles curvisériées. *Ann. Sci. Nat. Bot. Biol. Veg.* 7 (1837) 42–110, 193–221, 291–348; 8 (1838) 11–42.
- Brunner, G.O. Parameters for frameworks and space filling polyhedra. *Z. Kristallogr.* 156 (1981) 295–303.
- Buckminster Fuller, R. *Synergetics: Exploration in the Geometry of Thinking*. Macmillan, New York (1975).
- Catalan, E.C., Mémoires sur la theorie des polyedres, *J. École Polytech.* 24 (1865) 1–71.
- Chabot, B., Cenxual, K. & Parthé, E. Nested polyhedra units: a geometrical concept for describing cubic structures. *Acta Cryst. A* 37 (1981) 6–11.
- Charvolin, J. & Sadoc, J.-F. Ordered bicontinuous films of amphiphiles and biological membranes. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 354 (1996) 2173–92.
- Chattopadhyay, K., Lele, S., Prasad, R., Ranganathan, S., Subbanna, G.N. & Thangaraj, N. On the variety of electron diffraction patterns from quasicrystals. *Scripta Metall.* 19 (1985a) 1331–4.
- Chattopadhyay, K., Lele, S., Ranganathan, S., Subbanna, G.N. & Thangaraj, N. Electron microscopy of quasicrystals and related structures. *Curr. Sci.* 54 (1985b) 895.
- Chattopadhyay, K., Lele, S., Thangaraj, N. & Ranganathan, S. Vacancy ordered phases and one dimensional quasiperiodicity. *Acta Metall.* 35 (1987) 727–33.
- Chen, B., Eddaoudi, M., Hyde, S.T., O’Keeffe, M. & Yaghi, O.M. Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra large pores. *Science* 291 (2001) 1021–23.
- Chorbachi, W.K. In the tower of Babel: beyond symmetry in Islamic design. *Comp. & Maths with Appls* 17 (1989) 751–89.
- Chung, F. & Sternberg, S. Mathematics and the Buckyball. *Am. Scientist* 81 (1993) 58–71.
- Church, A.H. *The Relation of Phyllotaxis to Mechanical Laws*. Williams and Norgate, London (1904).
- Clare, B.W. & Kepert, D.L. The closest packing of equal circles on a sphere, *Proc. Roy. Soc. London A* 405 (1986) 329–44.
- Clare, B.W. & Kepert, D.L. The optimal packing of circles on a sphere, *J. Math. Chem.* 6 (1991) 325–49.

- Cockayne, E. & Widom, M. Structure and phason energetics of Al-Co decagonal phases. *Phil. Mag. A* 77 (1998) 593–619.
- Conway, J.H. The orbifold notation for surface groups. In: *Groups, Combinatorics and Geometry*. (Liebeck, M. & Sakl, J., eds). Cambridge University Press (1992) 438–47.
- Conway, J.H. & Huson, D.H. The orbifold notation for two-dimensional groups. *Struct. Chem.* 13 (2002) 247–58.
- Conway, J.H. & Knowles, K.M. Quasiperiodic tiling in two and three dimensions. *J. Phys. A: Math. Gen.* 19 (1986) 3645–53.
- Conway, J.H. & Sloane, N.J.A. *Sphere Packings, Lattices and Groups*. Springer, New York (1988); 2nd edn. (1998).
- Cook, T.A. *The Curves of Life, Being an Account of Spiral Formations and Their Application to Growth in Nature, To Science and To Art*. Constable London (1914); Dover, New York (1979).
- Cornelli, A., Farinato, R. & Loreto, L. Environments of points and related polyhedral configurations: an interactive computer graphics (ICG) approach. *Per. Mineral. Roma* 53 (1984) 135–58.
- Costa, C. Imersões minimas completas em  $R^3$  de género un e curvatura total finita. *Doctoral Thesis, IMPA, Rio de Janeiro, Brasil* (1982); Example of a complete minimal immersion in  $R^3$  of genus one and three embedded ends. *Bull. Soc. Bras. Mat.* 15 (1984) 47–54.
- Cottrell, A.H. *Concepts in the Electron Theory of Metals*. Institute of Materials UK, London (1988).
- Coxeter, H.S.M. Regular skew polyhedra in three and four dimensions and their topological analogues. *Proc. London Math. Soc. (Ser. 2)* 43 (1937) 33–62.
- Coxeter, H.S.M. *Regular Polytopes*. Macmillan, New York (1963); Dover, New York (1973).
- Coxeter, H.S.M. *Regular Complex Polytopes*. Cambridge University Press (1974).
- Coxeter, H.S.M. *Introduction in Geometry*. Wiley, New York (1969); 2nd edn (1989) (Коксетер, Г.С.М. *Введение в геометрию*. М.: Наука. 1966).
- Coxeter, H.S.M. The simlicial helix and the equation  $\tan n\theta = n \tan \theta$ . *Canad. Math. Bull.* 28 (1985) 385–93.
- Coxeter, H.S.M. A simple introduction to colored symmetry. *Int. J. Quantum Chem.* 31 (1987) 455–61.
- Coxeter, H.S.M. & Moser, W.O.J. *Generators and Relations for Discrete Groups*. Springer, New York, Berlin (1957) (Коксетер, Г.С.М., Мозер, У.О.Дж. *Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп*. М.: Наука. 1980).
- Coxeter, H.S.M., Longuet-Higgins, M.S. & Miller, J.C.P. Uniform polyhedra. *Philos. Trans. Roy. Soc. London A* 246 (1953) 401–50.
- Critchlow, K. *Time Stand Still*. Gordon Fraser London (1979).
- Critchlow, K. *Order in Space: A Design Sourcebook*. Thames and Hudson, London (1969); 2nd edn (2000).
- Critchlow, K. & Nasr, S.H. *Islamic Patterns: an Analytical and Cosmological Approach*. Thames and Hudson, London (1979); Inner Traditions Intl. Ltd. Rochester, VT (1999).
- Cromwell, P.R. Kepler's work on polyhedra. *Math. Intelligencer* 17 (1995) 23–33.
- Cromwell, P.R. *Polyhedra*. Cambridge University Press (1999).
- Crowe, D.W. The mosaic patterns of H.J. Woods. *Comp. & Maths with Appl.* 12B (1986) 407–11.
- Cundy, H.M. & Rollett, A.P. *Mathematical Models*. Oxford University Press (1951); 2nd edn (1961).
- Curl, R.F. & Smalley, R.E. Fullerenes. *Sci. Am.* 265 (1991) 54–63.
- Davis, M.E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* 417 (2002) 813–20.
- De Bruijn, N.G. Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings of the plane. *Math. Proc. A* 84 (1981) 39–66.
- Delgado-Friedrichs, O. & Huson, D. A combinatorial theory of tilings. In: *Voronoi's Impact on Modern Science. Book II* (Engel, P. & Syta, H., eds). National Academy of Science of Ukraine, Institute of Mathematics, Kiev (1998) 85–95.
- Delgado-Friedrichs, O. & Huson, D.H. Orbifold triangulations and crystallographic groups. *Per. Math. Hung.* 34 (1997) 29–55.
- Delgado-Friedrichs, O. & Huson, D.H. Tiling space by Platonic solids, I. *Discrete Computational Geom.* 21 (1999) 299–315.



- Delgado-Friedrichs, O., Dress, A.W.M., Huson, D.H., Klinowski, J. & Mackay, A.L. Systematic enumeration of crystalline networks. *Nature* 400 (1999a) 644–7.
- Delgado-Friedrichs, O., Dress, A.W.M. & Huson, D.H. Tilings and symbols: a report on the uses of symbolic calculation in tiling theory. *Hyperspace* 8(3) (1999b) 10–25.
- Delgado-Friedrichs, O., Plévert, J. & O’Keeffe, M. A simple isohedral tiling of three-dimensional space by infinite tiles and with symmetry  $Ia\bar{3}d$ . *Acta Cryst. A* 58 (2002) 77–8.
- Delgado-Friedrichs, O., O’Keeffe, M. Isohedral simple tilings: trinodal and by tiles with  $\leq 16$  faces. *Acta Cryst. A* 61 (2005) 358–62.
- Delgado-Friedrichs, O., O’Keeffe, M. & Yaghi, O.M. Three-periodic nets and tilings: regular and quasiregular nets. *Acta Cryst. A* 59 (2003) 22–7.
- Delone, B.N., Padurov, N. & Aleksandrov, A. *Mathematicheskie Osnovy Strukturnogo Analiza Kristallov*. [The Mathematical Bases of Crystal Structure Analysis] ONTI GTTI, Leningrad & Moscow (1934) (Делоне, Б.Н., Падуров, Н., Александров, А. *Математические основы структурного анализа кристаллов и определение основного параллелепипеда повторяемости при помощи рентгеновских лучей*. Л.-М.: ГТТИ, 1934).
- Delone, B.N., Dolbilin, N.P., Shtogrin, M.J. & Galiulin, R.V. A local criterion for regularity of a system of points. *Sov. Math. Doklady* 17 (1976) 319–32.
- Dirichlet, G.L. Über die Reduction der positiven quadratische Formen mit drei unbestimmten ganzen Zahlen. *J. reine angew. Math.* 40 (1850) 216–9.
- Doye, J.P.K. & Wales, D.J. The structure of (C60)N clusters. *Chem. Phys. Lett.* 262 (1996) 167–74.
- Doye, J.P.K. & Wales, D.J. Polytetrahedral clusters. *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5719–22.
- Dress, A.W.M. Regular polytopes and equivariant tessellations from a combinatorial point of view. In: *Springer Lecture Notes in Mathematics*, vol. 1172. Springer, Gottingen (1985) 56–72.
- Dress, A.W.M. Presentations of discrete groups, acting on simply connected manifolds, in terms of parametrized systems of Coxeter matrices: a systematic approach. *Adv. In Math.* 63 (1987) 196–212.
- Dress, A.W.M., Huson, D.H. & Monar, E. The classification of face-transitive three-dimensional tilings. *Acta Cryst. A* 49 (1993) 806–17.
- Duneau, M. & Audier, M. Quasiperiodic packing of fibres with icosahedral symmetry. *Acta Cryst. A* 55 (1999) 746–54.
- Dunlap, R.A. *The Golden Ratio and Fibonacci Numbers*. World Scientific, Singapore (1998).
- Dürer, A. *Unterweysung der Messung*. H. Formschneyder, Nürenberg (1523).
- Du Val, P. *Homographies, Quaternions and Rotations*. Oxford University Press (1964).
- Dyer, A. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, New York (1988).
- Elam, K. *Geometry of Design: Studies in Proportion and Composition*. Princeton Architectural Press, Princeton, NJ (2001).
- El-Said, I. & Parman, A. *Geometrical Concepts in Islamic Art*. World of Islam Festival Publishing Co., London (1976).
- Elser, V. Space filling minimal surfaces and sphere packings. *J. Phys. 1 France* 4 (1994) 731–5.
- Elser, V. A cubic Archimedean screw. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 354 (1996) 2071–5.
- Elser, V. & Henley, C.L. Crystal and quasicrystal structures in Al-Mn-Si alloys. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2883–6.
- Erickson, R.O. Tubular packing of spheres in biological fine structures. *Science* 181 (1973) 705–16.
- Fedorov, E.S. The symmetry of regular systems of figures. In: *Symmetry of Crystals*. ACA Monograph 7. Amer. Crystallographic Assoc. New York (1971) 50–131 (Федоров, Е.С. *Симметрия правильных систем фигур*. Зап. Минер. общества. 28(2) (1891) 1–146).
- Fejes Tóth, L. *Regular Figures*. Macmillan, New York (1964).
- Fejes Tóth, L.L. *Lagerungen in der Ebene auf der Kugel und im Raum*. Springer, Berlin (1953); 2nd edn. (1972).
- Ferey, G. Simplicity of complexity — rational design of giant pores. *Science* 291 (2001) 994–5.
- Ferro, A.C. & Fortes, M.A. A new family of trivalent space-filling parallelhedra. *Z. Kristallogr.* 173 (1985) 41–57.
- Feynman, R.P. There’s plenty of room at the bottom. *Eng. and Sci. (CalTech)* 23 (February 1960) 22–36. Перепечатано в *Nanotechnology: Research and Perspectives* (Crandall, B.C. & Lewis, J.,

- eds). MIT Press, Cambridge, MA (1992) 347–63, и в *Miniaturization* (Gilbert, D.H., ed.). Reinhold, New York (1961) 282–96. См. также <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- Finney, J.L. Random packing and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing. *Proc. Roy. Soc. London A* 319 (1970) 479–93.
- Finney, J.L. Fine structure in randomly packed, dense clusters of hard spheres. *Mater. Sci. Eng.* 23 (1976) 199–205.
- Fischer, W. Tetragonal sphere packings. I. Lattice complexes with zero or one degree of freedom. *Z. Kristallogr.* 194 (1991a) 67–85; II. Lattice complexes with two degrees of freedom. *Z. Kristallogr.* 194 (1991b) 87–110; III. Lattice complexes with three degrees of freedom. *Z. Kristallogr.* 205 (1993) 9–26.
- Fischer, W. & Koch, E. On 3-periodic minimal surfaces. *Z. Kristallogr.* 179 (1987) 31–52.
- Fischer, W. & Koch, E. New surface patches for minimal balance surfaces. I. Branched catenoids. *Acta Cryst. A* 45 (1989a) 166–169; III. Infinite strips. *Acta Cryst. A* 45 (1989b) 485–90.
- Fischer, W. & Koch, E. Genera of minimal balance surfaces. *Acta Cryst. A* 45 (1989c) 726–32.
- Fischer, W., Burslaff, H., Hellner, E. & Donnay, J.D.H. *Space Groups and Lattice Complexes*. National Bureau of Standards Monograph 134. US. Government printing Office, Washington DC (1973).
- Fischer, W. & Koch, E. Lattice complexes. In: *International Tables for Crystallography A* (Hahn, J.T., ed). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1995) 825–54.
- Fischer, W. & Koch, E. Spanning minimal surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 354 (1996a) 2105–42.
- Fischer, W. & Koch, E. Two 3-periodic self-intersecting minimal surfaces related to the  $\text{Cr}_3\text{Si}$  structure type. *Z. Kristallogr.* 211 (1996b) 1–3.
- Fogden, A. Description of a 3-periodic minimal surface family with trigonal symmetry. *Z. Kristallogr.* 209 (1994) 22–31.
- Fogden, A. & Haeblerlein, M. New families of triply periodic minimal surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 263–70.
- Fogden, A. & Hyde, S.T. Parametrization of triply periodic minimal surfaces. I. Mathematical basis of the construction algorithm for the regular class. *Acta Cryst.* 148 (1992a) 442–51; II. Regular class solutions. *Acta Cryst.* 148 (1992b) 575–91; III. General algorithm and specific examples for the irregular class. *Acta Cryst.* 149 (1993) 409–21.
- Fogden, A. & Hyde, S.T. Continuous transformations of cubic minimal surfaces. *Eur. Phys. J. B* 7 (1999) 91–104.
- Fogden, A., Haeblerlein, M. & Lidin, S. Generalizations of the gyroid surface. *J. Phys. 1 France* 3 (1993) 2371–85.
- Fowler, P.W. & Tarnai, T. Transition from circle packing to covering on a sphere: the odd case of 13 circles. *Proc. Roy. Soc. London A* 455 (1999) 4131–43.
- Frank, F.C. Supercooling of liquids. *Proc. Roy. Soc. London A* 215 (1952) 43–6.
- Frank, F.C. On Miller-Bravais indices and four-dimensional vectors. *Acta Cryst.* 18 (1965) 862–6.
- Frank, F.C. & Kasper, J.S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. definitions and basic principles. *Acta Cryst.* 11 (1958) 184–90.
- Gardner, M. Extraordinary non-periodic tiling that enriches the theory of tiles. *Sci. Amer.*, January (1977) 110–21.
- Gardner, M. *Penrose Tiles to Trapdoor Cyphers*. Freeman, New York (1995) (Гарднер М. *От мозаик Пенроуза к надежным шифрам*. М.: Мир, 1993).
- Ghyka, M. *The Geometry of Art and Life*. Sheed & Ward, New York (1946); Dover, New York (1977).
- Gips, J. *Shape Grammars*. Birkhauser, Basel (1975).
- Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 48 (2000) 1–29.
- Goetzke, K. & Klein, H.-J. Properties and efficient algorithmic determination of different classes of rings in finite and infinite polyhedral networks. *J. Non-Crystalline Solids* 127 (1991) 215–20.
- Gotoh, K. & Finney, J.L. Statistical geometrical approach to random packing density of equal spheres. *Nature* 252 (1974) 202–5.
- Gozdz, W. & Holyst, R. High genus periodic gyroid surfaces of nonpositive Gaussian curvature. *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996a) 2726–9.



- Gozdz, W. T. & Holyst, R. Triply periodic surfaces and multiply continuous structures from the Landau model of microemulsions. *Phys. Rev. E* 54 (1996b) 5012–27.
- Gozdz, W. & Holyst, R. From the Plateau problem to periodic minimal surfaces in lipids, surfactants and diblock copolymers. *Macromo. Theory Simul.* 5 (1996c) 321–32.
- Grünbaum, B. Uniform tilings of 3-space. *Geombinatorics* 4 (1994) 49–56.
- Grünbaum, B. & Shephard, G.C. In: *The Mathematical Gardner* (Klarner, D.A., ed.). Wadsworth International, Belmont, CA (1981).
- Grünbaum, B. & Shephard, G.C. *Tilings and Patterns*. W.H. Freeman (1987).
- Gummelt, P. Construction of Penrose tilings by a single aperiodic proto set. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals* (Janot C. & Mosseri, R., eds) World Scientific, Singapore (1995) 84–7.
- Gummelt, P. Penrose tilings as coverings of congruent decagons. *Geometriae Dedicata* 62 (1996) 1–17.
- Gummelt, P. *Aperiodische Überdeckungen mit einem Clustertyp*. Thesis, University of Greifswald (1998).
- Gummelt, P. & Bandt, C. A cluster approach to random Penrose tilings. *Mater. Sci. Eng. A* 294–296 (2000), 250–3.
- Hagg, G. Regularity in crystal structure in hydrides, borides, carbides and nitrides of transition elements. *Zeitschr. f. phys. Chemie* 12 (1930–31) 33–56.
- Hahn, J.T. (ed.). *International Tables for Crystallography A*. Kluwer, Dordrecht (1995).
- Hales, T.C. Sphere packings, I. *Discrete Computational Geometry* 17 (1996) 1–51; Sphere packings, II. *Discrete Computational Geometry* 18 (1997) 135–149.
- Hamilton, W.R. *Lectures on Quaternions: Containing a Systematic Statement of a New Mathematical Method*. Hodges and Smith, Dublin (1853).
- Hamada, N., Sawada, S. & Oshiyama, A. New one-dimensional conductors – graphitic nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1579–81.
- Hamkins, J. & Zeger, K. Asymptotically dense spherical code – part I: wrapped spherical codes. *IEEE Trans. Inform. Theory* 43 (1997a) 1774–85.
- Hamkins, J. & Zeger, K. Asymptotically dense spherical code – part II: laminated spherical codes. *IEEE Trans. Inform. Theory* 43 (1997b) 1786–98.
- Han, S. & Smith, J.V. Enumeration of four-connected three-dimensional nets. I. Conversion of all edges of simple three-connected two-dimensional nets into crankshaft chains. *Acta Cryst. A* 55(1999) 332–41; II. Conversion of edges of three-connected 2D nets into zigzag chains. *Acta Cryst. A* 55(1999) 342–59; III. Conversion of edges of three-connected two-dimensional nets into saw chains. *Acta Cryst. A* 55(1999) 360–82.
- Hargittai, I. (ed.) *Fivefold Symmetry*. World Scientific, Singapore (1992).
- Harper, P.E. & Gruner, S.M. Electron density modeling and reconstruction of infinite periodic minimal surfaces (IPMS) based phases in lipid-water systems. I. Modeling IPMS based phases. *Eur. Phys. J. E* 2 (2000) 217–28.
- Harrison, W.A. The Fermi surface. *Science* 134 (1961) 915–20.
- Hart, G.W. & Picciotto, H. *Zome Geometry: Hands-on Learning with Zome models*. Key Curriculum Press, Emergville, CA (2002).
- Häussermann, U., Svensson, C. & Lidin, S. Tetrahedral stars as flexible basis clusters in *sp*-bonded intermetallic frameworks and the compound BaLi<sub>7</sub>Al<sub>6</sub> with the NaZn<sub>13</sub> structure. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3867–80.
- Heesch, H. & Laves, F. Über dünne Kugelpackungen. *Z. Kristallogr.* 85 (1933) 443–53.
- Hellner, E. Descriptive symbols for crystal structure types and homeotypes based on lattice complexes. *Acta Cryst.* 19 (1965) 703–12.
- Hellner, E. & Koch, E. Cluster or framework considerations for the structures of Tl<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Mn, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> and their variants Li<sub>22</sub>Si<sub>51</sub>, Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>, Sm<sub>11</sub>Cd<sub>45</sub>, Mg<sub>6</sub>Pd and Na<sub>6</sub>Tl with octuple unit cells. *Acta Cryst. A* 37 (1981) 1–6.
- Herz-Fischler, R.A. *Mathematical History of the Golden Number*. Dover, New York (1998).
- Higgins, J.B. Silica zeolites and clathrates. In: *Silica: Physical Behaviour, Geochemistry and Material Applications*. (Heaney, P., J. Prewitt C.T. & Gibbs, G.V., eds.) Mineralogical Society of America, Chantilly, VA (1994) 508–43.

- Hilbert, D. & Cohn-Vossen, S. *Geometry and the Imagination*. Chelsea Publishing Company, London (1952) (Гильберт, Д., Кон-Фоссен, С. *Наглядная геометрия*. М.: Наука, 1981).
- Hiraga, K., Hirabayashi, M., Inoue, A. & Masumoto, T. Icosahedral quasicrystals of a melt-quenched Al-Mn alloy observed by high resolution microscopy. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A* 32 (1985) 309–14.
- Hiraga, K., Sugiyama, K. & Ohsuna, T. Atom cluster arrangements in cubic approximant phase of icosahedral quasicrystals. *Phil. Mag. A* 78 (1998) 1051–64.
- Hiraga, K., Ohsuna, T. & Sugiyama, T. Atom clusters with icosahedral symmetry in cubic alloy phases related to icosahedral quasicrystals. *The Rigaku J.* 16 (1999) 38–45.
- Hoare, M.R. & Pal, P. Physical cluster mechanics: statics and energy surfaces for monatomic systems. *Adv. Phys.* 20 (1971) 161–98.
- Hobbs, L.W., Jesurum, C.E., Pulim, V. & Berger, B. Local topology of silica networks. *Phil. Mag. A* 78 (1998) 679–711.
- Hoffman, D. The computer-aided discovery of new embedded minimal surfaces. *Math. Intelligencer* 9 (1987) 8–21.
- Hooke, R. *Micrographia: Or, Physiological Descriptions of Minute Bodies Made by Magnifying Glasses* (Martyn, J. & Allestry, J., eds.) Martyn & Allestry, London (1665).
- Hren, J.J. & Ranganathan, S. (eds) *Field Ion Microscopy*. Plenum Press, New York (1967), Russian edition Mir Publishers, Moscow (1971).
- Hsiang, W.Y. & Hsiang, W.-Y. *Least Action Principle of Crystal Formation of Dense Packing Type and the Proof of Kepler's Conjecture*. World Scientific, Singapore (2002).
- Hudson, D.R. Density and packing in an aggregate of mixed spheres. *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 154–62.
- Hume-Rothery, W. Researches on the nature, properties, and condition of formation of intermetallic compounds. *J. Inst. Metals* 35 (1926) 319–335.
- Huntley, H.E. *The Divine Proportion*. Dover, New York (1970).
- Hyde, S.T. The topology and geometry of infinite periodic surfaces. *Z. Kristallogr.* 187 (1989) 165–85.
- Hyde, S.T. Hyperbolic surfaces in the solid state and the structure of ZSM-5 zeolites. *Acta Chemica Scand.* 45 (1991) 860–63.
- Hyde, S.T. & Andersson, S. Differential geometry of crystal structure description: relationships and phase transitions. *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 225–39.
- Hyde, S.T. & Ramsden, S. Crystals: two-dimensional non-Euclidean geometry and topology. Chapter 2 of *Mathematical Chemistry*, vol. 6 (Bonchev, D. & Rouvray, D., eds.). Gordon and Breach, New York (2000a).
- Hyde, S.T. & Ramsden, S. Polycontinuous morphologies and interwoven helical networks. *Europhys. Lett.* 50 (2000b) 135–41.
- Hyde, S.T. & Ramsden, S. Some novel three-dimensional Euclidean crystalline networks derived from two-dimensional hyperbolic tilings. *European Physical Journal E* 31 (2003) 273–84.
- Hyde, S.T., Andersson, S., Ericsson, B. & Larsson, K. A systematic net description of saddle polyhedra and periodic minimal surfaces of the gyroid type in the glycerolmonooleat-water system. *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 221–54.
- Hyde, S.T., Andersson, S., Larsson, R., Blum, Z., Landh, T., Lidin, S. & Ninham, B.W. *The Language of Shape: The Role of Curvature in Condensed Matter: Physics, Chemistry and Biology*. Elsevier (1996).
- Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354 (1991) 56–8.
- Inoue, A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rate. *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 866–75.
- Inoue, A. *Bulk Amorphous Alloys – Preparation and Fundamental Characteristics*. Trans Tech Publications, Zurich (1998).
- Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306.
- Janot, Ch. & Patera, J. Simple physical generation of aperiodic structures. *J. Non-Cryst. Solids* 233–4 (1998) 234–8.
- Jeanneret, C.E. («le Corbusier»). *The Modulor: A Harmonious Measure to the Human Scale Universally Applicable to Architecture and Mechanics and Modulor 2 (Let the User Speak Next)*. Birkhauser (2000) [Facsimile of 1st English Edition, Faber and Faber (1954)].



- Jeong, H.-C. Inflation rule for Gummelt coverings with decorated decagons and its implication to quasi-unit-cell models. *Acta Cryst. A* 59 (2003) 361–6.
- Jeong, H.-C. & Steinhardt, P.J. Constructing Penrose-like tilings from a single prototile and the implications for quasicrystals. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3520–32.
- Johnson, W.L. Bulk glass forming metallic alloys: science and technology. *Mat. Res. Bull.* 24 (1999) 42–56.
- Johnson, R.L. *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor & Francis, London and New York (2002).
- Johnson, C.K., Burnett, M.N. & Dunbar, W.D. Crystallographic topology and its applications. In: *Crystallographic Computing 7: Macromolecular Crystallographic Data* (Bourne, P.E. & Watenpau, K.D., eds.). Oxford University Press (2002).
- Kapraff, J. The relationship between mathematics and mysticism of the golden mean through history. In: *Fivefold Symmetry* (Hargittai, I., ed.). World Scientific, Singapore (1992).
- Karcher, H. The triply periodic minimal surfaces of Alan Schoen and their constant mean curvature companions. *Manuscripta Mathematica* 64 (1989a) 291–357.
- Karcher, H. *Construction of Minimal Surfaces*. *Vorlesungsreihe* vol. 12. Institut für Angewandte Mathematik, Univ. Bonn (1989b).
- Karcher, H. & Polthier, K. Construction of triply periodic minimal surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 354 (1996) 1–18.
- Katz, A. Theory of matching rules for the 3–dimensional Penrose tilings. *Commun. Math. Phys.* 118 (1986) 263–88.
- Kelvin, W.T. & Weaire, D. *The Kelvin Problem: Foam Structures of Minimal Surface Area*. Taylor & Francis, London (1997).
- Kepler, J. *Mysterium Cosmographicum*. Tübingen (1596, 1621).
- Kepler, J. *Sirena seu de Nive Sexangula*, Tampah, Frankfurt (1611); *The Six-cornered Snowflake*. Clarendon Press, Oxford (1966).
- Kepler, J. *Harmonice Mundi*. Lincii Austriae, Sumptibus Godofredi Tampachhii, Francof. (1619); German transl. *Johannes Kepler, Gesammelte Werke* (Caspar, M., ed.). Beck, Munich (1990).
- The Harmony of the World*. English translation with Introduction and Notes by Alton, E.J., Duncan, A.M. & Field, J.V. *Memoirs of the American Philosophical Society* 209 (1997).
- Kikuchi, R. Shape distribution of two-dimensional soap froths. *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 862–7.
- Klinowski, J., Mackay, A.L. & Terrones, H. Curved surfaces in chemical structures. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 354 (1996) 1975–87.
- Koch, E. Minimal surfaces with self-intersections along straight lines. II. Surfaces forming three-periodic labyrinth. *Acta Cryst. A* 56 (2000) 15–23.
- Koch, E. & Fischer, W. Zur Bestimmung asymmetrische Einheiten kubischer Raumgruppen mit Hilfe von Wirkungsbereiche. *Acta Cryst. A* 30 (1974) 490–6.
- Koch, E. & Fischer, W. On 3-periodic minimal surfaces with non-cubic symmetry. *Z. Kristallogr.* 183 (1988) 129–52.
- Koch, E. & Fischer, W. New surface patches for minimal balance surfaces. II. Multiple catenoids. *Acta Cryst. A* 45 (1989a) 169–74; IV. Catenoids with spout-like attachments. *Acta Cryst. A* 45 (1989b) 558–63.
- Koch, E. & Fischer, W. Flat points for minimal balance surfaces. *Acta Cryst. A* 46 (1990) 33–40.
- Koch, E. & Fischer, W. Triply periodic minimal balance surfaces: a correction. *Acta Cryst. A* 49 (1993) 209–10.
- Koch, E. & Fischer, W. Sphere packings with three contacts per sphere and the problem of the least dense packing. *Z. Kristallogr.* 210 (1995) 407–14.
- Koch, E. & Fischer, W. Minimal surfaces with self-intersections along straight lines. I. Derivation and properties. *Acta Cryst. A* 55 (1999) 58–64.
- Komura, Y., Sly, W.G. & Shoemaker, D.P. The crystal structure of the R phase, Mo-Cu-Cr. *Acta Cryst.* 13 (1960) 575–85.
- Kottwitz, D.A. The densest packing of equal circles on a sphere, *Acta Cryst. A* 47 (1991) 158–65.
- Kovacs, F. & Tarnai, T. An expandable dodecahedron. *Hyperspace* 10(1) (2001) 13–20.
- Kowalewski, G. *Der Keplersche Körper und andere Bauspiele*. Koehlers, Leipzig (1938). English translation: *Construction Games with Kepler's Solids*, tr. D. Booth. Parker Courtney Press, Chestnut Ridge, NY (2001).

- Kramer, P. Non-periodic central space-filling with icosahedral symmetry using copies of seven elementary cells. *Acta Cryst. A* 38 (1982) 257–64.
- Kramer, P. & Neri, R. On periodic and non-periodic space fillings of  $E^m$  by projection. *Acta Cryst. A* 40 (1984) 580–7.
- Kreiner, G. & Franzen, H.F. A new cluster concept and its application to quasi-crystals of the i-AlMnSi family and closely related crystalline structures. *J. Alloys Compd.* 221 (1995) 15–36.
- Kreiner, G. & Schapers, M. A new description of Samson's  $Cd_3Cu_4$  and a model of icosahedral i-CdCu. *J. Alloys Compd.* 259 (1997) 83–114.
- Kripyakevitsch, P.I. A systematic classification of types of intermetallic structures. *J. Struct. Chem.* (1963) 1–35.
- Kripyakevitsch, P.I. *Structuretypen der Intermetallischen Phasen*. Verlag Nauka, Moskau (1977) (Крипьякевич, П.И. *Структурные типы интерметаллических соединений*. М.: Наука, 1977).
- Kroto, H.W., Heath, J.R., Obrien, S.C., Curl, R.F. & Smalley, R.E. C-60 — Buckminsterfullerene. *Nature* 318 (1985) 162–3.
- Kuijlaars, A.B.J. & Saff, E.B. Asymptotics for minimal discrete energy on the sphere. *Trans. Amer. Math. Soc.* 350 (1998) 523–38.
- Kuo, K.H. Mackay, anti-Mackay, double-Mackay, pseudo-Mackay, and related icosahedral shell clusters. *Structural chemistry* 13 (2002) 221–9.
- Lambert, C.A., Radzilowski, L.H. & Thomas, E.L. Triply periodic level surfaces as models for cubic tricontinuous block copolymer morphologies. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 354 (1996) 2009–23.
- Leech, J. The problem of the thirteen spheres. *Math. Gazette* 40 (1956) 22–3.
- Lehninger, L., Nelson D.L. & Cox, M.M. *Principles of Biochemistry*. Worth Publishers, New York (1993).
- Leoni, S. & Nesper, R. Elucidation of simple pathways for reconstructive phase transitions using periodic equi-surface (PES) descriptors. The silica phase system. I. Quartz-tridymite. *Acta Cryst. A* 56 (2000) 383–93.
- Levine, D. & Steinhardt, P.J. Quasicrystals : a new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2477–80.
- Li, C.R., Ranganathan, S. & Inoue, A. Initial crystallization processes of Hf-Cu-M (M = Pd, Pt or Ag) amorphous alloys. *Acta Mater.* 49 (2001) 1903–8.
- Li, C.R., Zhang, X.N. & Cao, Z.X. Triangular and Fibonacci number patterns driven by stress on core/shell microstructures. *Science* 309 (2005) 909–11.
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keefe, M. & Yaghi, O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 402 (1999) 276–9.
- Li, X.Z. Structure of Al-Mn decagonal quasicrystal. I. A unit-cell approach. *Acta Cryst. B* 51 (1995) 265–70.
- Li, X.Z. & Frey, F. Structure of Al-Mn decagonal quasicrystal. II. A high-dimensional description. *Acta Cryst. B* 51 (1995) 271–5.
- Lidin, S. Ring-like minimal surfaces. *J. Phys. France* 49 (1988) 421–7.
- Lidin, S. & Andersson, S. Regular polyhedral helices. *Z. anorg. Alg. Chem.* 622 (1996) 164–6.
- Lidin, S. & Larsson, S. Bonnet transformation of infinite periodic minimal surfaces with hexagonal symmetry. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 769–75.
- Lidin, S., Hyde, S.T. & Ninham, B.W. Exact construction of periodic minimal surfaces: the I-WP surface and its isometries. *J. Phys. France* 51 (1990) 801–13.
- Liebau, F., Gies, H., Gunawardane, R.P. & Marier, B. Classification of tectosilicates and systematic nomenclature of clathrate type tectosilicates: a proposal. *Zeolites* 6 (1986) 373–7.
- Lifshitz, R. Theory of color symmetry for periodic and quasiperiodic crystals. *Physica A* 232 (1996) 633–47.
- Lifshitz, R. Lattice color group quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2717–20.
- Lindenmayer, A. Mathematical models for cellular interaction in development. *J. Theor. Biol.* 18 (1968) 280–315.
- Livio, M. *The Golden Ratio: The Story of PHI, the World's Most Astonishing Number*. Broadway Books, New York (2003).
- Loeb, A.L. A modular algebra for the description of crystal structures. *Acta Cryst.* 15 (1962) 219–26.



- Loeb, A.L. Moduledra crystal models. *Amer. J. Phys.* 31 (1963) 190–6.
- Loeb, A.L. A systematic survey of cubic crystal structures. *J. Solid State Chem.* 1 (1970) 237–67.
- Loeb, A.L. *Space Structures – their Harmony and Counterpoint*. Addison-Wesley, New York (1974).
- Loeb, A.L. Hierarchical structure and pattern recognition in minerals and alloys. *Per. Mineral.* 59 (1990) 197–217.
- Longuet-Higgins, M.S. Learning and Exploring with RHOMBO. Dextro Mathematical Toys, Del Mar, USA (1992).
- Longuet-Higgins, M.S. Nested triacontahedral shells or how to grow a quasicrystal. *Math. Intell.* 25 (2003) 25–43.
- Lord, E.A. Quasicrystals and Penrose patterns. *Curr. Sci.* 61 (1991) 313–9.
- Lord, E.A. Triply periodic balance surfaces. *Colloids and Surfaces A* 129–30 (1997) 279–95.
- Lord, E.A. Helical structures: the geometry of protein helices and nanotubes. *Structural Chemistry* 13 (2002) 305–14.
- Lord, E.A. & Mackay, A.L. Periodic minimal surfaces of cubic symmetry. *Curr. Sci.* 85 (2003) 346–62.
- Lord, E.A. & Ranganathan, S. The Gummelt decagon as a quasi unit cell. *Acta Cryst. A* 57 (2001a) 531–9.
- Lord, E.A. & Ranganathan, S. Sphere packing, helices and the polytope  $\{3, 3, 5\}$ . *EPJ D* 15 (2001b) 335–43.
- Lord, E.A. & Ranganathan, S. The  $\gamma$ -brass cluster and the Boerdijk-Coxeter helix. *J. Non-Cryst. Solids* 334–5 (2004) 121–5.
- Lord, E.A. & Wilson, C.B. *The Mathematical Description of Shape and Form*. Ellis Horwood, Chichester (1984).
- Lord, E.A., Ranganathan, S. & Kulkarni, U.D. Tilings, coverings, clusters and quasicrystals. *Curr. Sci.* 78 (2000) 64–72.
- Lord, E.A., Ranganathan, S. & Kulkarni, U.D. Quasicrystals: tiling versus clustering. *Phil. Mag. A* 81 (2001) 2645–51.
- Louzguine, D., Ko, M. S., Ranganathan, S. & Inoue, A. Nano-crystallization of the  $Fd\bar{3}m$   $Ti_2Ni$  type phase in Hf based metallic glasses. *J. Nanosci. Nanotech.* 1 (2001) 185–90.
- Lück, R. Dürer-Kepler-Penrose: the development of pentagonal tilings. *Mater. Sci. Eng. A* 294–296 (2000) 263–267.
- Lucretius (Titus Lucretius Carus). *De Rerum Natura*. (English translation) (Latham, R. E., ed.). Penguin Harmondsworth, Middlesex, UK (1994).
- Mackay, A.L. A dense non-crystalline packing of equal spheres. *Acta Cryst.* 15 (1962) 1916–8.
- Mackay, A.L. Generalised crystallography. *Izv. Jugosl. Centr. Krist. (Zagreb)* 10 (1975) 15–36.
- Mackay, A.L. Crystal symmetry. *Phys. Bull.* November (1976) 495–7.
- Mackay, A.L. De nive quinquangula: on the pentagonal snowflake. *Sov. Phys. Cryst.* 26 (1981) 517–22 (Маккей, А.Л. *De nive quinquangula — о пятиугольных снежинках*. Кристаллография, 26 (1981) 910–919).
- Mackay, A.L. Crystallography and the Penrose pattern. *Physica A* 114 (1982) 609–13.
- Mackay, A.L. What has Penrose tiling to do with the icosahedral phases? Geometrical aspects of the icosahedral quasicrystal problem. *J. Microsc.* 146 (1987) 233–43.
- Mackay, A.L. New geometries for superconduction and other purposes. *Speculat. Sci. Technol.* 11 (1988) 4–8.
- Mackay, A.L. Geometry of interfaces. *Colloque de Physique.* 51 C7 (1990) 399–405.
- Mackay, A.L. Crystallographic surfaces. *Proc. R. Soc. London A* 442 (1993) 47–59.
- Mackay, A.L. Periodic minimal surfaces from finite element methods. *Chem. Phys. Lett.* 221 (1994) 317–21.
- Mackay, A.L. Flexicrystallography: curved surfaces in chemical structures. *Curr. Sci.* 69 (1995) 151–60.
- Mackay, A.L. Tools for thought. *Revista Especializada en Ciencias Quimico-Biologicas* 2 (1999) 69–74.
- Mackay, A.L. The shape of two-dimensional space. Chapter 14 of *Symmetry 2000* (Hargittai, I., ed.). Portland Press, London (2000).
- Mackay, A.L. Generalised Crystallography. *Structural Chemistry* 13 (2002) 215–20.

- Mackay, A.L. & Terrones, H. Diamond from graphite. *Nature* 352 (1991) 762.
- Mackay, A.L. & Terrones, H. Hyperbolic graphitic structures with negative Gaussian curvature. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 343 (1993) 113–27.
- Mackay, A.L. Finney, J.I. & Gotoh, K. The closest packing of equal spheres on a spherical surface. *Acta Cryst. A* 33 (1977) 98–100.
- Mackintosh, A.R. The Fermi surface of metals. *Sci. Am.* 209 (1963) 110–20.
- Mandelbrot, B. *The Fractal Geometry of Nature*. W.H. Freeman & Co. (1982).
- Manoharan, V.N., Elsesser, M.T. & Pine, D.J. Dense packing and symmetry in small clusters of microspheres. *Science* 301 (2003) 483–7.
- Margulis, L., Salitra, G., Tenne, R. & Talianker, M. Nested fullerene-like structures. *Nature* 365 (1993) 113–4.
- Marzec, C. & Kapraff, J. Properties of maximal spacing on a circle relating to phyllotaxis and the golden mean. *J. Theor. Biol.* 103 (1983) 201–26.
- Mech, R. & Prusinkiewicz, P. Visual models of plants interacting with their environment. *Proceeding of SIGGRAPH '96 (New Orleans, August, 4–9 1996)*. Computer Graphics Proceedings, Annual Conference Series, ACM SIGGRAPH (1996) 397–410.
- Meier, W.M. & Moeck, H.J. The topology of three-dimensional 4-connected nets; classification of zeolite framework types in terms of coordination sequences. *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1979) 349–55.
- Melnyk, T.W., Knop, O. & Smith, W.R. Experimental arrangements of points and unit charges on a sphere. *Can. J. Chem.* 53 (1977) 1745–61.
- Mikalkovic, M., Zhu, W.-J., Henley, C.L. & Oxborrow, M. Icosahedral quasicrystal decoration models: I. Geometrical principles. *Phys. Rev. B* (1996) 9002–20.
- Miracle, D.B. A structural model for metallic glasses. *Nature Mater.* 3 (2004) 697–702.
- Miracle, D.B., Sanders, W.S. & Senkov, O.N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. *Phil. Mag.* 83 (2003) 2409–28.
- Miyazaki, K. *On Some Periodical and Non-periodical Honeycombs*. University of Kobe, Japan (1977a).
- Miyazaki, K. *Polyhedra and Architectures* (in Japanese). Shokokusha publishers, Tokyo (1977b).
- Miyazaki, K. *Form in space: Polygons, Polyhedra and Polytopes*. Asaku Publication Company, Tokyo (1983).
- Miyazaki, K. *An Adventure in Multidimensional Space: the Art and Geometry of Polygons, Polyhedra and Polytopes*. Wiley, New York (1986).
- Miyazaki, K. & Takada, I. Uniform ant-hills in the world of golden zonohedra. *Structural Topology* 4 (1980) 21–9.
- Miyazaki, K. & Yamagiwa, T. *On the Golden Polytopes*. University of Kobe, Japan (1977).
- Molnar, E. On triply periodic minimal balance surfaces. *Structural Chemistry* 13 (2002) 267–76.
- Moore, A.J. W. & Ranganathan, S. The interpretation of field ion images. *Phil. Mag.* 16 (1967) 723–37.
- Moore, P.G. & Smith, J.V. Archimedean polyhedra as the basis of tetrahedrally coordinated frameworks. *Mineralogic. Mag.* 33 (1964) 1008–14.
- Mueller, E.W. & Tsong, T.T. Field ion microscopy. American Elsevier Publishing Company, New York (1969).
- Nath, M. & Rao, C.N.R. New metallic disulphide nanotubes. *J. Amer. Chem. Soc.* 123 (2001) 4841–2.
- Naylor, M. Golden,  $\sqrt{2}$ , and  $\pi$  flowers: a spiral story. *Mathematics Magazine* 75 (2002) 163–72.
- Nelson, D.R. & Spaepen, F. *Polytetrahedral Order in Condensed Matter*. Academic Press, New York (1989).
- Neovius, E.R. Bestimmung zweier speciellen periodischen Minimalflächen. *Helsingfors Akad. Ab-handlungen* (1883).
- Nesper, R. Bonding patterns in intermetallic compounds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 789–817.
- Nesper, R. & Leoni, S. On tilings and patterns on hyperbolic surfaces and their relation to structural chemistry. *Chemphyschem* 2 (2001) 413–22.
- Nitsche, J.C.C. *Lectures on Minimal Surfaces*, vol. 1. Cambridge University Press (1989).



- Nyman, H. & Andersson, S. On the structure of  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$  and  $\gamma$ -brass. *Acta Cryst. A* 35 (1979) 580–3.
- Nyman, H. & Hyde, B.G. The related structures of  $\alpha$ -Mn, sodalite,  $\text{Sb}_2\text{Te}_7$ , etc. *Acta Cryst. A* 37 (1981) 11–17.
- Nyman, H. & Andersson, S., Hyde, B.G. & O'Keeffe, M. The pyrochlore structure and its relatives. *J. Solid State Chem.* 26 (1978) 123–31.
- Nyman, H., Carroll, C.E. & Hyde, B.G. Rectilinear rods of face-sharing tetrahedra and the structure of  $\beta$ -Mn. *Z. Kristallogr.* 196 (1991) 39–46.
- Oberteuffer, J.A. & Ibers, J.A. A refinement of the atomic and thermal parameters of  $\alpha$ -manganese from a single crystal. *Acta Cryst. B* 26 (1970) 1499–504.
- Ogawa, T. In: *Proceedings of the First International Symposium for Science on Form*. KTK Sc. Publishers, Tokyo (1986) 479.
- Oguey, C. & Sadoc, J.-F. Crystallographic aspects of the Bonnet transformation for periodic minimal surfaces (and crystals of films). *J. Phys. I. France* 51 (1993) 839–54.
- Okabe, A., Boots, B., Sugihara, K. & Sung, N.C. *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*. Wiley, New York (2000).
- O'Keeffe, M. Cubic cylinder packings. *Acta Cryst. A* 48 (1992) 879–84.
- O'Keeffe, M. Uninodal 4-connected 3D nets. II. Nets with 3–rings. *Acta Cryst. A* 48 (1992) 670–3.
- O'Keeffe, M. Uninodal 4-connected 3D nets. III. Nets with three or four 4–rings at a vertex. *Acta Cryst. A* 51 (1995) 916–20.
- O'Keeffe, M. New ice outdoes related nets in smallest ring size. *Nature* 392 (1998a) 879.
- O'Keeffe, M. Sphere packings and space filling by congruent simple polyhedra. *Acta Cryst. A* 54 (1998b) 320–9.
- O'Keeffe, M. 4-Connected nets of packings of non-convex parallelohedra and related simple polyhedra. *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 438–42.
- O'Keeffe, M. & Brese, N.E. Uninodal 4-connected 3D nets. I. Nets without 3- or 4-rings. *Acta Cryst. A* 48 (1992) 663–9.
- O'Keeffe, M. & Hyde, B.G. Plane nets in crystal chemistry. *Proc. Roy. Soc. London A* 295 (1980) 553–618.
- O'Keeffe, M. & Hyde, S.T. Vertex symbols for zeolite nets. *Zeolites* 19 (1997) 370–4.
- O'Keeffe, M., Eddaoudi, M., Li, H., Reineke, T. & Yaghi, O.M. Frameworks for extended solids: geometrical design principles. *J. Solid State Chem.* 152 (2000) 3–20.
- O'Keeffe, M., Plévert, J., Teshima, Y., Watanabe, Y. & Ogama, T. The invariant cubic rod (cylinder) packings: symmetries and coordinates. *Acta Cryst. A* 57 (2001) 110–11.
- O'Keeffe, M., Plévert, J. & Ogawa, T. Homogeneous cubic cylinder packings revisited. *Acta Cryst. A* 58 (2002) 125–32.
- Osserman, R. *A Survey of Minimal Surfaces*. Dover, New York (1986).
- Ozin, G.A. Curves in chemistry: supramolecular materials taking shape. *Can. J. Chem.* 77 (1999) 2001–14.
- Pacioli, L. *De Divina Proportione*. Venice (1509); Abaris Books, New York (2004).
- Pauling, L. The crystal structure of magnesium stannide. *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 2777–80.
- Pauling, L. The stochastic method and structure of proteins. *Am. Sci.* 43 (1995) 285–97.
- Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. (3rd ed). Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- Pauling, L. The close-packed spheron model of nuclear fission. *Science* 150 (1965) 297–305.
- Pauling, L. & Marsh, R.E. The structure of chlorine hydrate. *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.* 38 (1952) 112–18.
- Peano, G. Sur une courbe qui remplit tout une aire plane. *Math. Annalen* 36 (1890) 157–60.
- Pearce, P. *Structure in Nature is a Strategy for Design*. MIT Press, Cambridge, MA (1978).
- Peitgen, H. G. & Richter. *The Beauty of Fractals*. Springer, New York (1986).
- Penrose, R. The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bull. Inst. Math. Appl.* 10 (1974) 266–71.
- Penrose, R. Pentaplexity: a class of non-periodic tilings of the plane. *Eureka* 39 (1978) 16–22; reprinted in *Math. Intell.* 2 (1979) 32–8.
- Pettifor, D. A chemical scale for crystal-structure maps. *Solid State Commun.* 51 (1984) 37–44.

- Pettigrew, J.B. *Design in Nature*. Longmans, London (1908).
- Phillips, E.G. *An Introduction to Crystallography*. Longmans, (1946 ; 2nd edn 1956).
- Pisano, L. (Fibonacci). *Liber Abaci* (1202); first English translation (Sigler, L.E., ed). Springer, New York (2002).
- Plateau, J. A.F. *Statique Experimentale et Theorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires*. Gauthier-Villars, Paris (1873).
- Poinsot, L. Sur les polygones et les polyèdres, *J. Ecole Polytech.* 10 (1810) 16–48.
- Prusinkiewicz, P. & Lindenmayer, A. *The Algorithmic Beauty of Plants*. Springer, New York (1990).
- Rakhmanov, E.A., Saff, E.B. & Zhou, Y.M. Minimal discrete energy on the sphere. *Math. Res. Lett.* 1 (1994) 647–62.
- Rakhmanov, E.A., Saff, E.B. & Zhou, Y.M. Electrons on the sphere. In: *Computational Method and Function Theory* (Ali, R.M., Rascheweyh, St. & Staff, E.B., eds). World Scientific, Singapore (1995).
- Ranganathan, S. & Chattopadhyay, K. Quasicrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 21 (1991) 437–62.
- Ranganathan, S., Chattopadhyay, K., Singh, A. & Kelton, K.F. Decagon quasicrystals. *Prog. Mater. Sci.* 41 (1997) 195–240.
- Ranganathan, S., Divakar, R. & Raghunathan, V.S. Interface structures in nanocrystalline materials. *Scr. Mater.* 44 (2001) 1169–74.
- Ranganathan, S., Singh, A. & Tsai, A.P. Frank's 'cubic' hexagonal phase: an intermetallic cluster compound as an example. *Phil. Mag. Lett.* 82 (2002) 13–19.
- Rao, Ramachandra P. & Sastry, G.V.S. A basis for synthesis of quasicrystals. *Pramana* 25 (1985) L225–30.
- Rao, C.N.R. & Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge University Press (1997).
- Rivier, N. Kelvin's conjecture on minimal froths and the counter-example of Weaire and Phelan. *Forma* 11 (1996) 195–8.
- Robinson, R.M. Arrangement of 24 points on a sphere. *Math. Ann.* 144 (1961) 17–48.
- Robinson, R.M. Finite sets of points on a sphere with each nearest to five others. *Math. Ann.* 179 (1969) 296–318.
- Rogers, C.A. The packing of equal spheres. *Proc. London Math. Soc.* 8 (1958) 609–20.
- Romeau, D. & Aragon, J.L. Quasicrystals and their approximants. In: *Crystal-Quasicrystal Transitions*. (Yacamán, M.J. & Torres, M., eds). Elsevier, New York (1993) 193–215.
- Runnels, L.K. Ice. *Sci. Am.* 215 (1966) 118–26.
- Sadoc, J.F. Helices and helix packings derived from the {3, 3, 5} polytope. *Eur. Phys. J. E* 5 (2001) 575–82.
- Sadoc, J.F. & Charvolin, J. Infinite periodic minimal surfaces and their crystallography in the hyperbolic plane. *Acta Cryst. A* 45 (1989) 10–20.
- Sadoc, J.F. & Mosseri, R. The E8 lattice and quasicrystals: geometry, number theory and quasicrystals. *J. Phys. A: Math Gen.* 26 (1993) 1789–809.
- Sadoc, J.F. & Mosseri, R. *Geometrical Frustration*. Cambridge University Press (1999).
- Sadoc, J.F. & Rivier, N. (eds) *Foams and Emulsions*. Kluwer Academic Press, Dordrecht, the Netherlands (1999).
- Sadoc, J.F. & Rivier, N. Boerdijk-Coxeter helix and biological helices. *Eur. Phys. J. B* 12 (1999) 309–18.
- Saff, E.B. & Kuijlaars, A.B.J. Distributing many points on a sphere. *Math. Intell.* 19 (1997) 5–11.
- Samson, S. The crystal structure of the phase  $\beta$   $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ . *Acta Cryst.* 19 (1965) 401–13.
- Samson, S. The crystal structure of the intermetallic compound  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$ . *Acta Cryst.* 23 (1967) 586–600.
- Samson, S. The structure of complex intermetallic compounds. In: *Structural Chemistry and Molecular Biology*. (Rich, A. & Davidson, N., eds). Freeman, New York (1968) 687–717.
- Samson, S. Structural principles of giant cells. In: *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases* (Giessen, B.C., ed.). Plenum Press, New York (1969) 65–106.
- Samson, S. Complex cubic  $\text{A}_6\text{B}$  compounds. II. The crystal structure of  $\text{Mg}_6\text{Pd}$ . *Acta Cryst. B* 28 (1972) 936–45.
- Sander, L.M. Fractal growth. *Sci. Am.* 256 (1987) 94–100.



- Schattschneider, D. The plane symmetry groups, their recognition and notation. *Amer. Math. Month.* 85 (1978) 439–58.
- Schattschneider, D. In black and white: how to create perfectly colored symmetric patterns. *Comp. Maths with Appl. B* 12 (1986) 873–95.
- Scheffer, M. & Luck, R. Coloured quasiperiodic patterns with tenfold symmetry and eleven colours. *J. Non-Crystalline Solids* 250–2 (1999) 815–9.
- Scherk, H.F. Bemerkung über der kleinste Fläche innerhalb gegebener Grenzen. *J. reine angew. Math.* 13 (1834) 185–208.
- Schindler, M., Hawthorne, F.C. & Baer, W.H. Metastructure: homeomorphisms between complex inorganic structures and three-dimensional nets. *Acta Cryst. B* 55 (1999) 811–29.
- Schoen, A.H. Homogeneous nets and their fundamental regions. *Not. Amer. Math. Soc.* 14 (1967) 661.
- Schoen, A.H. Regular saddle polyhedra. *Not. Amer. Math. Soc.* 15 (1968) 929.
- Schoen, A.H. Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections. *NASA Technical Note TN D-5541* (1970) i–vii; 1–98.
- Schrandt, R. G. & Ulam, S. In: *Essays on cellular Automata* (Burks, A.W., ed.). University of Illinois Press (1970).
- Schrodinger, E. What is Life? Cambridge University Press (1944); 2nd edn (1992) (Шрёдингер, Э. *Что такое жизнь? С точки зрения физика*. М.: Атомиздат. 1972).
- Schwarz, H.A. *Gesammelte Mathematische Abhandlungen I*. Springer, Berlin (1890).
- Schwarz, U.S. & Gompper, G. Systematic approach to bicontinuous cubic phases in ternary amphiphilic systems. *Phys. Rev. E* 59 (1999) 5528–41.
- Scott, G.D. & Kilgour, D.M. The density of random close packing of spheres. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2 (1969) 863–6.
- Seifert, G., Terrones, H., Terrones, M. & Frauenheim, T. Novel NbS<sub>2</sub> metallic nanotubes. *Solid State Commun.* 115 (2000) 635–8.
- Senechal, M. Geometry and crystal symmetry. *Comp. Maths with Appl. B* 12 (1986) 565–578.
- Senechal, M. & Fleck, G. (eds). *Shaping Space: a Polyhedral Approach*. Springer, New York (1988).
- Senkov, O.N. & Miracle, D.B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2183–98.
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. & Cahn, J.W. Metallic phase with long-ranged orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1951–3.
- Sheng, H.W., Luo, W.K., Alamgir, F.M., Bai, J.M. & Ma, E. Atomic packing and short-no-medium range order in metallic glasses. *Nature* 439 (2006) 419–25.
- Shipman, P.D. & Newell, A.C. Phyllotactic patterns in plants. *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 168102 (4 pages).
- Shubnikov, A.V., Belov, N.V. *et al.* *Coloured Symmetry*. Pergamon Press, Oxford (1963).
- Shukla, K.S. *The Aryabhata of Aryabhata with the Commentary Bhaskara I and Somesvara*. Indian National Science Academy, New Delhi (1976).
- Skilling, J. The complete set of uniform polyhedra. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 278 (1975) 111–35.
- Sloane, N.J.A. Kepler's conjecture confirmed. *Nature* 395 (1998) 435–6.
- Sloane, N.J. A., Hardin, R.H., Duff, T.D.S. & Conway, J.H. Minimal energy clusters of hard spheres. *Discrete and Computational Geometry* 14 (1995) 237–59.
- Smalley, R.E. & Curl, R.F. The fullerenes. *Sci. Am.* 265 (1991) 32–7.
- Smith, C.S. Further notes on the shape of metallic grains: space-filling polyhedra with unlimited sharing of corners and faces. *Acta Metallurgica* 1 (1953) 295–300.
- Smith, C.S. The tiling patterns of Sebastian Truchet and the topology of structural hierarchy. *Leonardo* 20 (1987) 373–85.
- Steinhardt, P.J. & Ostlund, S. (eds). *The Physics of Quasicrystals*. World Scientific, Singapore (1987).
- Steinhardt, P.J., Nelson, D.R. & Ronchetti, M. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B* 28 (1983) 784–805.
- Steinhardt, P.J., Jeong, H.-C., Saitoh, K., Tanaka, M., Abe, E. & Tsai, A.P. Experimental verification of the quasi-unit-cell model of quasicrystal structure. *Nature* 396 (1998) 55–7.

- Stessmann, B. Periodische Minimalflächen. *Math. Zeitschrift* 38 (1934) 417–42.
- Steurer, W. The structure of quasicrystals. In: *Physical Metallurgy* (Cahn, R.W. & Haasen, P., eds). North-Holland, Amsterdam (1996).
- Steurer, W., Haibach, T., & Zhang, B. The structure of decagonal  $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ . *Acta Cryst. B* 49 (1993) 661–75.
- Stevens, P.S. *Patterns in Nature*. Penguin, Harmondsworth, Middlesex, UK (1974); Little, Brown, New York (1979).
- Stewart, I. Crystallography of a golf ball. *Sci. Am.* February (1997) 80–2.
- Stiny, G. *Pictorial and Formal Aspects of Shape and Shape Grammars*. Birkhauser, Basel (1975).
- Stone, A.J. & Wales, D.J. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species. *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 501–3.
- Sugiyama, K., Yasuda, K., Ohsuna, T. & Hiraga, K. The structure of the hexagonal phases in Mg–Zn–RE (RE = Sm and Gd) alloys. *Z. Kristallogr.* 213 (1998) 537–43.
- Sullinger, D.B. & Kennard, C.H.L. Boron crystals. *Sci. Am.* July (1966) 96–107.
- Sutton, D. *Platonic and Archimedean Solids*. Walker & Co., New York (2002).
- Swinton, J. Watching the daisies grow: Turing and Fibonacci Phyllotaxis. In: *Alan Turing: Life and Legacy of a Great Thinker* (Teuscher, C.A., ed.). Springer, New York (2004) 469–98.
- Szekely, E. Sur le problème de Tammes. *Ann. Univ. Sci. Budap. Roland Eotvos Nominatae Sect. Math.* 17 (1974) 157–75.
- Tait, P.G. *Introduction to Quaternions*. Cambridge University Press (1873).
- Takakura, H., Sato, A., Yamamoto, A. & Tsai, A.P. Crystal structure of a hexagonal phase and its relation to a quasicrystalline phase in Zn–Mg–Y alloy. *Phil. Mag. Lett.* 78 (1998) 263–70.
- Takakura, H., Sato, T.J., Tsai, A.P., Sato, A. & Yamamoto, A. Crystal structure of hexagonal phases and its relation to icosahedral quasicrystalline phase in Zn–Mg–Re (Re = rare-earth) system. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 533 (1999) 129–34.
- Tammes, P.M.L. On the number and arrangements of the places of exit on the surface of pollen-grains. *Recueil Travais Botanici Nederlandais* 27 (1930) 1–84.
- Tamura, N. The concept of crystalline approximants for decagonal and icosahedral quasicrystals. *Phil. Mag. A* 76 (1997) 337–56.
- Tanaka, K., Yamabe, T. & Fukui, K. (eds). *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Elsevier (2000).
- Tarnai, T. Symmetry of golf balls. *Katachi U. Symmetry* (Ogawa, T., Miura, K., Masunari, T. & Nagy, D., eds). Springer, Tokyo (1996) 207–14.
- Tarnai, T. Packing of equal circles in a circle. *Hyperspace* 7(2) (1998) 51–8.
- Tarnai, T. Optimal packing of circles in a circle. In: *Symmetry 2000* (Hargittai, I. & Laurent, T., eds). Portland Press, London (2000) 121–32.
- Tarnai, T., Gáspár, Zs. Multi-symmetric close packing of equal spheres on a spherical surface. *Acta Cryst. A* 43 (1987) 612–16.
- Tenne, R., Homayonfar, M. & Feldman, Y. Nanoparticles of layered compounds with hollow cage-like structures (inorganic fullerene-like structures). *Chem. Mater.* 10 (1998) 3235–8.
- Tenne, R., Margulis, L., Genut, M. & Hodes, G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide. *Nature* 360 (1992) 444–6.
- Teo, B.K. & Zhang, H. Clusters of clusters: self-organization and self-similarity in the intermediate stages of cluster growth of Au–Ag superclusters. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 88 (1991) 5067–71.
- Terrones, H. Nanomaterials with curvature. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas* 5 (2002) 47–56.
- Terrones, H. & Mackay, A.L. The geometry of hypothetical graphite structures. *Carbon* 30 (1992) 1251–60.
- Terrones, M. & Terrones, H. The role of defects in graphitic structures. *Fullerene Sci. Technol.* 4 (1996) 517–33.
- Terrones, H. & Terrones, M. Curved nanostructured materials. *N.J. Phys.* 5 (2003) 126.1–126.37.
- Terrones, H. & Terrones, M., López-Urías, F., Rodríguez-Manzo, J.A. & Mackay, A.L. Shape and complexity at the atomic scale: the case of layered nanomaterials. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 362 (2004) 1471–2962.
- Thompson, D.W. On the thirteen semi-regular solids of Archimedes, and on their development by the transformation of certain plane configurations. *Proc. Roy. Soc. London A* 107 (1925) 181–8.



- Thompson, D.W. *On Growth and Form*. (1st ed.). Cambridge University Press (1917); (2nd ed.). (1942): unabridged reprint (1996).
- Thomson, W. (Lord Kelvin). On the division of space with minimum partitional area. *London, Edinburgh & Dublin, Phil. Mag, J.* 24 (1887) 503–14.
- Thomson, W. (Lord Kelvin). On homogeneous division of space. *Proc. Roy. Soc. London* 55 (1894) 1–16.
- Torquato, S. & Stillinger, F.H. Multiplicity of generation, selection, and classification procedure for jammed hard particle packing. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11849–53.
- Torquato, S., Truskett, T. M. & Debenedetti, P.G. Is random close packing of spheres well defined? *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2064–7.
- Townsend, S.J., Lenowsky, T.J., Muller, D.A., Nichols, C.S. & Elser, V. Negatively curved graphite sheet model of amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 921–4.
- Truchet, S. Memoir sur les combinaisons. *Memoires de l'Academie Royale des Sciences* (1704) 363–72.
- Tsai, A.P., Inoue, A., Yokoyama, Y. & Masumoto, T. Stable icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re alloys. *Mater. Trans. JIM* 31 (1990) 98–103.
- Turing, A.M. The chemical basis of morphogenesis. *Phil. Trans. Roy. Soc. London B* 327 (1952) 37–72.
- Turnbull, D.D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets. *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 411–24.
- Turnbull, D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Phys.* 10 (1969) 473–88.
- Ulam, S. Patterns of growth of figures: mathematical aspects. In: *Module, Symmetry, Proportion* (Kepes, G., ed.). Studio Vista, London (1966).
- van Iterson, G. *Mathematische und Microscopisch-Anatomische Studien über Blattstellungen*. Fischer, Jena (1970).
- Venkataraman, G., Saboo, D. & Balakrishnan, V. *Beyond the Crystalline State*. Springer-Verlag, Berlin (1989).
- Villars, P. & Calvert, L.D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. American Society of Metals, Metals Park, Ohio (1986).
- Voderberg, H. Zur Zerlegung der Ebene in kongruente Bereiche in Form einer Spirale. *Jahresber. Deutsch Math. Verein* 47 (1937) 159–60.
- von Schnering, H.G. & Nesper, R. How nature adapts chemical structure to curved surfaces. *Angew. Chem.* 26 (1987) 1058–80.
- von Schnering, H.G. & Nesper, R. Nodal surfaces of Fourier series: fundamental invariants of structured matter. *Z. Phys. B: Condens. Mat.* 83 (1991) 407–12.
- von Schnering, H.G., Oehme, M. & Rudolf, G. Three-dimensional periodic nodal surfaces which envelope the threefold and fourfold cubic rod packings. *Acta Chemica Scand.* 45 (1991) 873–6.
- Voronoi, G.F. Nouvelles applications des paramètres continues à la théorie des formes quadratiques. *J. Reine angew. Math.* 133 (1908) 97–178. (134 (1908) 198–287)
- Wachman, A., Burt, A. & Kleinmann, M. *Infinite Polyhedra*. Technion, Haifa (1974).
- Walter, A. Polyèdres couplés et polytopes. *Hyperspace* 9(3) (2000) 22–9.
- Watson, R.E. & Weinert, M. Transition-metals and their alloys. *Solid State Phys.* 56 (2001) 1–112.
- Weaire, D. & Phelan, R. A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces. *Phil. Mag. Lett.* 69 (1994) 107–10.
- Weaire, D. & Phelan, R. A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces. *Forma* 11 (1996) 209–13.
- Weaire, D. & Rivier, N. Soap, cells and statistics – random patterns in two dimensions. *Contemp. Phys.* 25 (1984) 59–99.
- Wefelmeier, W. Ein Geometrisches Modell des Atomkerns. *Z. Phys.* 107 (1937) 332–46.
- Weierstrass, K. Untersuchungen über die Flächen, deren mittlere Krümmung überall gleich Null ist. *Motatsber. d. Berliner Akad.* (1866) 612.
- Wells, A.F. *The Third Dimension in Chemistry*. Oxford University Press (1962).
- Wells, A.F. *Three Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley, New York (1977).
- Wells, A.F. Six new three-dimensional 3-connected nets. *Acta Cryst. B* 39 (1983) 652–4.
- Wenninger, M.J. *Polyhedron Models*. Cambridge University Press (1971).

- Wenninger, M.J. *Dual Models*. Cambridge University Press (1983).
- Weyl, H. *Symmetry*. Princeton University Press (1952).
- Whyte, L.L., Wilson, A.G. & Wilson, D. *Hierarchical Structures*. Elsevier, New York (1969).
- Williams, R. *The Geometrical Foundations of Natural Structure*. Dover, London (1979).
- Wills, J.M. A quasicrystalline sphere-packing with unexpected high density. *J. Phys. France* 51 (1990) 860–4.
- Wilson, C.G., Thomas, D.K. & Spooner, S.J. The crystal structure of  $Zr_4Al_3$ . *Acta Cryst.* 13 (1960) 56–7.
- Wohlgemuth, M., Yufa, N., Hoffman, J. & Thomas, E.L. Triply periodic bicontinuous cubic microdomain morphologies by symmetries. *Macromolecules* 34 (2001) 6083–9.
- Woods, H.J. The geometrical basis of pattern design. *V.J. Text. Inst.* 27 (1936) 305–20.
- Yang, Q.-B. & Andersson, S. Application of coincidence site lattices for crystal structure description: part I:  $\Sigma = 3$ . *Acta Cryst. B* 43 (1987) 1–14.
- Zhang, Z., Ye, H.Q. & Kuo, K.H. A new icosahedral phase with m3s symmetry. *Phil. Mag. A* 52 (1985) L49–52.

### Дополнительный список литературы к русскому изданию

#### Книги

- Бескин, Л.Н., Бескин, В.Л. Многогранники. Киев: Вища школа, 1984.
- Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография. Т. I. М.: Наука, 1979.
- Вейль, Г. Математическое мышление. М.: Наука, 1989.
- Воробьев, Н.Н. Числа Фибоначчи. М.: Наука, 1984.
- Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. I. М.: Мир, 1977.
- Пригожин, И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: РХД, 2001.
- Риман, Б. Сочинения. М.: ОГИЗ, 1948.

#### Статьи

- De Gennes, P.G. Soft matter. *Reviews of Modern Physics*. 1992. Vol. 64, N 3. P. 645–648 (де Жен, П.-Ж. Мягкие вещества. Успехи физ. наук. 162 (1992) 125–132).
- Naivz, O., Arndt, M., Zeilinger, A. Quantum interference experiments with large molecules. *Am. J. Phys.* April 71(4) (2003). P. 319–325.
- Шевченко, В.Я., Терещенко, Г.Ф. Исследования, разработки и инновации в области керамических и стекломатериалов. *Вестник РАН* 70 (2000) 50–56.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е., Глушкова, В.Б. Строение ультрадисперсных частиц-кентавров диоксида циркония. *Физика и химия стекла*. 27 (2001) 419–428.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е. Строение нанодисперсных частиц. I. Обобщенная кристаллография наночастиц и магические числа. *Физика и химия стекла*. 28 (2002) 60–65.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е. Строение нанодисперсных частиц. II. Магические числа наночастиц диоксида циркония. *Физика и химия стекла*. 28 (2002) 66–73.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е., Смолин, Ю.И. Особенности дифракции на наночастицах. *Физика и химия стекла*. 28 (2002) 465–476.
- Шевченко, В.Я., Хасанов, О.Л., Мадисон, А.Е., Ли, Дж. Исследование структуры наночастиц диоксида циркония методом электронной микроскопии высокого разрешения. *Физика и химия стекла*. 28 (2002) 459–464.
- Шевченко, В.Я., Бальмаков, М.Д. Частицы-кентавры как объекты наномира. *Физика и химия стекла*. 28 (2002) 631–636.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е., Шудегов, В.Е. Структурное многообразие наномира. *Физика и химия стекла*. 29 (2003) 799–806.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е., Шудегов, В.Е. Фрагментарность и метаморфозы наноструктур. *Физика и химия стекла*. 29 (2003) 807–814.



- Шевченко, В.Я., Самойлович, М.И., Талис, А.Л., Мадисон, А.Е. Наноструктуры с когерентными границами и локальный подход. *Физика и химия стекла*. 30 (2004) 732–749.
- Shevchenko, V.Ya. From Ancient Inorganic Chemistry and Alchemy of Ceramics to Modern Nanotechnology. *Физика и химия стекла*. 31 (2005) 18–35.
- Шевченко, В.Я., Самойлович, М.И., Талис, А.Л., Мадисон, А.Е., Шудегов, В.Е. Геометрические структурные комплексы наночастиц  $ZrO_2$ . *Физика и химия стекла*. 31 (2005) 252–269.
- Шевченко, В.Я., Самойлович, М.И., Мадисон, А.Е. Об истинной и кажущейся плотности наночастиц. *Физика и химия стекла*. 31 (2005) 356–359.
- Шевченко, В.Я., Самойлович, М.И., Талис, А.Л., Мадисон, А.Е. О строении гигантского кластера палладия  $Pd_{561}$ . *Физика и химия стекла*. 31 (2005) 350–355.
- Шевченко, В.Я., Самойлович, М.И., Талис, А.Л., Мадисон, А.Е. О строении икосаэдрических кеплеров и их производных. *Физика и химия стекла*. 31 (2005) 538–543.
- Шевченко, В.Я., Самойлович, М.И., Талис, А.Л., Мадисон, А.Е. Теория строения когерентных границ в наночастицах  $ZrO_2$ . *Физика и химия стекла*. 31 (2005) 545–562.
- Шевченко, В.Я., Самойлович, М.И., Талис, А.Л., Мадисон, А.Е. Строение икосаэдрических наноразмерных объектов. *Физика и химия стекла*. 31 (2005) 1133–1141.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е. Икосаэдрический алмаз. *Физика и химия стекла*. 32 (2006) 161–165.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е. Структурные превращения в углеродных наночастицах. *Физика и химия стекла*. 32 (2006) 530–535.
- Шевченко, В.Я., Мадисон, А.Е., Юрьев, Г.С. Строение наноалмазов. *Физика и химия стекла*. 32 (2006) 361–368.
- Shevchenko, V.Ya., Mackay, A.L. Geometrical principle for the self-assembly of nanoparticles. *Физика и химия стекла*. 34 (2008) 3–10.
- Шевченко, В.Я., Блатов, В.А., Илюшин, Г.Д. Структурная химия металлических микрокластеров. Вопросы и ответы. *Физика и химия стекла*. 35 (2009) 3–14.
- Shevchenko, V.Ya., Krivovichev, S.V., Mackay, A.L. Cellular automata and order in the structural chemistry of the lovozerite group minerals. *Физика и химия стекла*. 36 (2010) 3–13.
- Shevchenko, V.Ya., Madison, A.E. A generalized model for the shell structure of icosahedral viruses. *Structural Chemistry*. 18 (2007) 343–346.
- Shevchenko, V.Ya., Krivovichev, S.V., Mackay, A.L. Where are gene in paulingite? Mathematical principle of formation of inorganic materials on the atomic level. *Structural Chemistry*. 19 (2008) 571–577.
- Shevchenko, V.Ya., Blatov, V.A., Ilushin, G.D. Intermetallic compounds of the  $NaCd_2$  family perceived as assemblies of nanoclusters. *Structural Chemistry*. 20 (2009) 975–982.
- Shevchenko, V.Ya., Madison, A.E., Mackay, A.L. Coherent coexistence of nanodiamonds and carbon onion in icosahedral core-shell particles. *Acta Crystallographica*. A63 (2007) 172–176.

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Abe, E. *et al.*, 223  
Almgren, F. J., 185  
Amelinckx, S. *et al.*, 144  
Andersson, S. & Hyde, S. T., 206, 209  
Andersson, S., 184  
Andreini, A., 62  
Appelbaum, J. & Weiss, Y., 93  
Aryabhata, 213  
Aste, T. & Weaire, D., 86  
Aste, T., 98  
Audier, M. & Duneau, M., 100  
Audier, M. & Guyot, P., 109, 126  
Audier, M. *et al.*, 118, 225
- Baer, S., 131  
Baerlocher, Ch. *et al.*, 159, 160, 162  
Belin, C. H. E. & Belin, R. C. H., 122  
Bergman, G. *et al.*, 116, 118, 225  
Bernal, J. D. & Carlisle, C. H., 30  
Bernal, J. D., 21, 31, 92, 227  
Boerdijk, A. H., 89, 230  
Booth, D., 131  
Bostrom, M. & Lidin, S., 139, 230  
Bourgoin, J., 34  
Bradley, A. J. & Jones, P., 119, 122, 218  
Bradley, A. J. & Thewlis, J., 121, 218  
Brakke, K. A., 25, 77, 185, 195  
Brunner, G. O., 175  
Buckminster Fuller, R., 89, 97
- Chabot, B. *et al.*, 119, 184, 226  
Charvolin, J. & Sadoc, J.-F., 198  
Chattopadhyay, K. *et al.*, 220, 223  
Chen, B. *et al.*, 183  
Chorbachi, W. K., 34  
Chung, F. & Sternberg, S., 55  
Conway, J. H. & Huson, D. H., 38  
Conway, J. H. & Knowles, K. M., 43  
Conway, J. H. & Sloane, N. J. A., 92, 93  
Conway, J. H., 38  
Cook, T. A., 134, 145  
Costa, C., 187  
Cottrell, A. H., 214, 216  
Coxeter, H. S., 32, 68, 72, 85, 142, 155, 185, 198  
Critchlow, K. & Nasr, S. H., 34  
Critchlow, K., 28, 62  
Cromwell, P. R., 49  
Cundy, H. M. & Rollett, A. P., 50, 111
- Davis, M. E., 184
- De Bruijn, N. G., 43, 222  
Delgado-Friedrichs, O. & Huson, D. A., 38, 69, 75, 172  
Delgado-Friedrichs, O. & O'Keeffe, M., 171  
Delgado-Friedrichs, O. *et al.*, 158, 169, 171, 172  
Delone, B. N. *et al.*, 30, 68  
Dirichlet, G. L., 67  
Doye, J. P. K. & Wales, D. J., 132, 133  
Dress, A. W. M., 169, 172  
Du Val, P., 142  
Duneau, M. & Audier, M., 100  
Dunlap, R. A., 47  
Durer, A., 50  
Dyer, A., 160
- Elam, K., 48  
El-Said, I. & Parman, A., 34  
Elser, V., 83, 202, 212  
Erickson, R. O., 140, 141
- Fedorov, E. S., 68  
Fejes Toth, L., 93  
Ferey, G., 184  
Feynman, R. P., 229  
Fischer, W. & Koch, E., 69, 192, 200, 201, 205  
Fischer, W. *et al.*, 69  
Fischer, W., 69  
Fogden, A. & Haeblerlein, M., 195  
Fogden, A. & Hyde, S. T., 195, 198  
Fogden, A. *et al.*, 198  
Fogden, A., 195  
Fowler, P. W. & Tarnai, T., 96  
Frank, F. C. & Kasper, J. S., 70, 225, 227  
Frank, F. C., 70, 226, 227
- Gardner, M., 42, 80  
Ghyka, M., 48, 134  
Gleiter, H., 229  
Goetzke, K. & Klein, H.-J., 159, 195  
Gozdz, W. & Holyst, R., 185, 205, 212  
Grünbaum, B. & Shephard, G. C., 43  
Grunbaum, B., 65  
Gummelt, P. & Bandt, C., 45  
Gummelt, P., 43, 223
- Hahn, J. T., 58, 74, 194  
Hales, T. C., 86, 131, 214  
Hamada, N. *et al.*, 143



- Hamilton, W. R., 142  
 Hamkins, J. & Zeger, K., 93  
 Hargittai, I., 47  
 Harrison, W. A., 209  
 Hart, G. W. & Picciotto, H., 131  
 Haüssermann, U. *et al.*, 182  
 Heesch, H. & Laves, F., 87, 174  
 Herz-Fischler, R. A., 47  
 Higgins, J. B., 160  
 Hiraga, K. *et al.*, 114, 119, 223  
 Hobbs, L. W. *et al.*, 158, 161  
 Hoffman, D., 187  
 Hooke, R., 32, 33  
 Hren, J. J. & Ranganathan, S., 214  
 Hsiang, W. Y. & Hsiang, W.-Y., 86  
 Huntley, H.E., 48  
 Hyde, S. T. & Andersson, S., 185, 206  
 Hyde, S. T. & Ramsden, S., 38, 173, 185, 198, 199, 206  
 Hyde, S. T. *et al.*, 185, 198, 209  
 Hyde, S. T., 34, 185, 198, 206, 209  
  
 Iijima, S., 143  
 Inoue, A., 227, 228, 230  
  
 Jeanneret, C.E. ("le Corbusier"), 48  
 Jeong, H.-C. & Steinhardt, P. J., 45  
 Jeong, H.-C., 47  
 Johnson, C. K. *et al.*, 38, 75  
 Johnson, R. L., 131  
 Johnson, W. L., 227  
  
 Karcher, H. & Polthier, K., 195, 196  
 Karcher, H., 187, 196  
 Kelvin, W. T. & Weaire, D., 61  
 Kepler, J., 27, 33, 35, 50, 111, 131, 231  
 Kikuchi, R., 49  
 Klinowski, J. *et al.*, 185  
 Koch, E. & Fischer, W., 75, 88, 192, 195, 200  
 Koch, E., 200  
 Komura, Y. *et al.*, 118  
 Kovacs, F. & Tarnai, T., 97  
 Kramer, P. & Neri, R., 43, 80, 222  
 Kreiner, G. & Franzen, H. F., 112, 113, 126, 180, 226  
 Kreiner, G. & Schapers, M., 112, 126  
 Kuo, K. H., 21, 126  
  
 Li, H. *et al.*, 150, 183, 230  
 Lidin, S. & Larsson, S., 198  
 Lidin, S., 190, 196  
 Liebau, F. *et al.*, 160  
 Lifshitz, R., 40  
 Livio, M., 47  
  
 Loeb, A. L., 69  
 Longuet-Higgins, M. S., 82  
 Lord, E. A. & Mackay, A. L., 77, 195, 208  
 Lord, E. A. & Ranganathan, S., 47, 89, 90, 128, 142, 223, 230  
 Lord, E. A. *et al.*, 47, 223, 225  
 Lord, E. A., 75, 137, 141, 143, 151, 193, 195, 205, 230  
 Louzguine, D. *et al.*, 230  
 Luck, R., 36, 40  
  
 Mackay, A. L. & Terrones, H., 55, 205  
 Mackay, A. L., 21, 30, 43, 45, 80, 82, 119, 130, 131, 185, 195, 222, 226  
 Mackintosh, A. R., 209  
 Mandelbrot, B., 101  
 Margulis, L. *et al.*, 56, 144  
 Mech, R. & Prusinkiewicz, P., 102  
 Meier, W. M. & Moeck, H. J., 159  
 Metnyk, T. W. *et al.*, 95  
 Mikalkovic, M. *et al.*, 82  
 Miracle, D. B. *et al.*, 93, 100  
 Miracle, D. B., 21, 100, 229  
 Miyazaki, K. & Takada, I., 83  
 Miyazaki, K. & Yamagiwa, T., 83  
 Miyazaki, K., 83  
 Molnar, E., 190  
 Mueller, E. W. & Tsong, T. T., 214  
  
 Nath, M. & Rao, C. N. R., 144  
 Naylor, M., 148, 149  
 Nesper, R., 185, 216  
 Nitsche, J. C. C., 185  
 Nyman, H. & Hyde, B. G., 184, 226  
 Nyman, H. *et al.*, 138, 177  
  
 O'Keeffe, M. & Brese, N. E., 159  
 O'Keeffe, M. & Hyde, B. G., 159  
 O'Keeffe, M. *et al.*, 100  
 O'Keeffe, M., 100, 159, 163, 169, 175  
 Oberteuffer, J. A. & Ibers, J. A., 124  
 Ogawa, T., 109  
 Oguey, C. & Sadoc, J.-F., 198  
 Ozin, G. A., 185  
  
 Pacioli, L., 47, 48  
 Pauling, L. & Marsh, R. E., 73  
 Pauling, L., 98, 112, 121, 133, 163, 216, 217, 225  
 Peano, G., 106  
 Pearce, P., 32, 62, 73, 123, 131, 136, 206, 208  
 Peitgen, H. G. & Richter, P., 101  
 Penrose, R., 42, 43  
 Pettifor, D. A., 219

- Pisano, L. (Fibonacci), 48  
 Plateau, J. A. F., 185  
 Poincot, L., 50  
 Prusinkiewicz, P. & Lindenmayer, A., 101  
  
 Ranganathan, S. *et al.*, 216, 220, 226, 229  
 Rao, C. N. R. & Gopalakrishnan, J., 214  
 Rivier, N., 74  
 Robinson, R. M., 93, 94  
 Rogers, C. A., 213  
 Romeau, D. & Aragon, J. L., 118  
 Runnels, L. K., 163  
  
 Sadoc, J.-F. & Charvolin, J., 198  
 Sadoc, J.-F. & Mosseri, R., 61, 72, 90, 93, 124, 144, 167, 168, 216, 230  
 Sadoc, J.-F. & Rivier, N., 90, 140–142, 230  
 Sadoc, J.-F., 142, 198, 230  
 Samson, S., 113, 117, 123, 216  
 Sander, L. M., 101  
 Schattschneider, D., 34  
 Scheffer, M. & Luck, R., 40  
 Scherk, H. F., 187  
 Schoen, A. H., 190, 195, 199, 206  
 Schrandt, R. G. & Ulam, S., 101  
 Schrodinger, E., 31  
 Schwarz, H. A., 173, 187  
 Schwarz, U. S. & Gompper, G., 210, 212  
 Scott, G. D. & Kilgour, D. M., 90, 92  
 Seifert, G. *et al.*, 144  
 Senechal, M. & Fleck, G., 175  
 Senechal, M., 30  
 Senkov, O.N. & Miracle, D. B., 100  
 Shechtman, D. *et al.*, 219  
 Shukla, K.S., 213  
 Sloane, N. J. A., 87, 93, 133  
 Smalley, R. E. & Curl, R. F., 55  
 Smith, C. S., 168  
 Steinhardt, P. J. & Ostlund, S., 44, 80, 82  
 Steinhardt, P. J. *et al.*, 129, 222, 223  
 Steurer, W. *et al.*, 129, 214  
 Stewart, I., 95  
 Stone, A. J. & Wales, D. J., 39  
 Sugiyama, K. *et al.*, 122  
 Sullinger, D. B. & Kennard, C. H. L., 67, 112  
 Szekely, E., 94, 151, 153  
  
 Tait, P. G., 142  
 Takakura, H. *et al.*, 122  
 Tanaka, K. *et al.*, 143  
 Tenne, R. *et al.*, 56, 144  
 Terrones, H. *et al.*, 55  
 Terrones, M. & Terrones, H., 55, 56, 143, 144  
 Thompson, D. W., 31, 134, 146  
 Thompson, W. (Lord Kelvin), 61  
  
 Torquato, S. & Stillinger, F.H., 84  
 Townsend, S. J. *et al.*, 205  
 Tsai, A. P. *et al.*, 21, 225  
 Turnbull, D. D., 227  
  
 Ulam, S., 101  
  
 Villars, P. & Calvert, L. D., 216  
 von Schnering, H. G. & Nesper, R., 185, 210  
 von Schnering, H. G. *et al.*, 212  
  
 Wachman, A. *et al.*, 156  
 Watson, R. E. & Weinert, M., 216  
 Weaire, D. & Phelan, R. A., 74, 231  
 Weaire, D. & Rivier, N., 49  
 Wefelmeier, W., 91  
 Weierstrass, K., 185  
 Wells, A. F., 87, 157, 173, 176, 205  
 Wenninger, M. J., 111  
 Whyte, L. L. *et al.*, 101  
 Williams, R., 32, 50, 62, 73, 206  
 Wilson, C. G. *et al.*, 74  
 Wolfram, S., 9  
  
 Zhang, Z. *et al.*, 226  
  
 Амман, Р., 80  
 Анаксагор, 26  
 Андерссон, С., 22, 184  
 Андреини, А., 62, 65  
 Ариабхата, 213  
 Архимед, 26  
 Астбюри, У., 221  
 Асте, Т., 98  
 Астон, М., 92  
 Атиах, М. и Сатклифф, П., 133  
  
 Бакминстер Фуллер, 24, 89, 97  
 Барлоу, У., 29  
 Бауш, А. *и др.*, 95  
 Бергман, Дж., 118  
 Бердийк, А., 89  
 Бернал, Дж. Д., 31, 91, 221, 227  
 Бернал, Дж. *и др.*, 92  
 Бернар, К., 31  
 Бескин и Бескин, 49  
 Билински, С., 81  
 Блатов В. А. и Шевченко А. П., 68  
 Блум *и др.*, 206  
 Больяи, Я., 28  
 Боме, А., 28  
 Бострем, М. и Лидин, С., 139, 230  
 Браве, О. и Браве, Л., 145  
 Бракок, К., 25, 77, 233



- Бредли, А. и Джонс, П., 119, 218  
Бредли, А. и Тьюлис, Дж., 121, 218  
Брэгг, В., 29, 31  
Брэгг, Л., 29
- Вайнштейн, Б. К., 34  
ван Шуйленбурх, Д., 77  
Вейерштрасс, 185  
Вейр, Д. и Фелан, Р., 231  
Венкатараман, Г. *и др.*, 216  
Веннингер, М., 50  
Вефелмейер, В., 91  
Виллс, Дж., 92  
Вильямс, Р., 32, 73  
Вольгемут, М. *и др.*, 211  
Вольтер, 8  
Воробьев, 47  
Вудс, Г., 40  
Вэйр, Д. и Фелан, Р., 74
- Гайка, М., 134  
Гарднер, М., 42, 80  
Гаусс, К. Ф., 29  
Гёдель, К., 31  
Гейзенберг, В., 31  
Геккель, Э., 39  
Гилберт, Д., 214  
Гиппарх, 29  
Гипс, Дж., 101  
Глейтер, Г., 229  
Гоздз, В. и Холист, Р., 205, 212  
Госсет, Т., 15  
Гото, К. и Финни, Дж., 92  
Грегори, Д., 97  
Грюнбаум, Б. и Шепард, Дж., 32, 42, 45, 47  
Гук, Р., 32, 33  
Гуммельт, П., 43, 45
- де Бруйин, Н., 43, 222  
де Жен, П.-Ж., 21  
Декарт, 31  
Делане, 169, 170  
Делоне, Б. Н., 9, 30, 68  
Дельгадо-Фридрихс, О. и О'Киф, М., 171  
Дельгадо-Фридрихс, О. и Хьюсон, Д., 172  
Дельгадо-Фридрихс, О., *и др.*, 171, 172  
Демокрит, 26  
Джонсон, У., 227  
Дирихле, Г., 67  
Дой, Дж., 132  
Дресс, А., 172  
Дувез, 227  
Дюгем, П., 31  
Дюно, М. и Одье, М., 100
- Дюрер, А., 36, 50, 222
- Евклид, 28, 48  
Елсер, В., 202
- Жано, К. и Патера, Ж., 47  
Жекели, Э., 94, 151
- Золотарев Е., 15
- Иноуэ, А., 227, 228, 230
- Йованович, Р., 146, 147
- Капраф, Дж., 148  
Карчер, Г., 187, 196  
Каталан, Э., 51  
Кац, А., 80  
Кеплер, И., 10, 17, 28, 33, 86, 213  
Клер, Б. и Кеперт, Д., 93  
Ковалевский, Г., 82, 222  
Кокайн, Е. и Уидом, М., 128  
Коксетер, Г., 17, 37, 40, 89, 185  
Коксетер, Г. и Мозер, У., 37  
Коксетер, Г. *и др.*, 50  
Конвей, Дж. и Слоан, Н., 97  
Коркин, А., 15  
Корнели, А. *и др.*, 67  
Коста, С., 187  
Коттвиц, Д., 93  
Кох, Э. и Фишер, В., 75, 88, 192, 199  
Крамер, П., 92, 111  
Крапошин, В. С., 22  
Крейнер, Г. и Франзен, Г., 113, 126, 180, 226  
Крейнер, Г. и Шаперс, М., 126  
Крипьякевич, П., 67  
Критчлоу, К., 28  
Кромвелл, П., 49  
Кроу, Д., 40  
Куйлаарс, А. и Сафф, Э., 95  
Кук, Т., 134  
Куо, К., 226
- Лавуазье, А., 28  
Ламберт, С. *и др.*, 210  
Лаплас, П.-С., 185  
Латам, Р. Е., 26  
Левин, Д., 80  
Левин, Д. и Стейнхардт, П., 222  
Ленингер, Л. *и др.*, 141  
Леонардо да Винчи, 48  
Леонардо из Пизы (Фибоначчи), 48  
Леони, С. и Неспер, Р., 211  
Ли, С. *и др.*, 150

- Лидин, С. и Андерссон, С., 135  
Лидин, С. *и др.*, 190  
Линденмейер, А., 101  
Лич, Дж., 97  
Лобачевский, Н. И., 28  
Лоеб, А., 67  
Лонге-Хиггинс, М., 82  
Лорд Кельвин, 31, 61  
Лорд, Э., 42, 136, 137  
Лорд, Э. и Вильсон, С., 185  
Лорд, Э. и Ранганатан, С., 136  
Лорд, Э. *и др.*, 109, 130  
Луcreций, 26
- Маккей, А., 130, 131, 222  
Маккей, А. и Терронес, У., 205  
Маккей, А. *и др.*, 93  
Маккей, Р., 45  
Максвелл, Д. К., 31  
Манохаран, В. *и др.*, 133  
Марзек, С. и Капраф, Дж., 148  
Менелай, 29  
Миракл, Д., 100, 229  
Миязаки, К., 83  
Мопертьюи, П., 16  
Мор, А. и Ранганатан, С., 215
- Найлор, М., 148–150  
Найман, Г. и Андерссон, С., 121, 184  
Найман, Г. и Хайд, Б., 184  
Найман, Г. *и др.*, 177, 179  
Нельсон, Д. и Спаепен, Ф., 72, 216  
Неовиус, Р., 188  
Неспер, Р. и Леони, С., 210, 212  
Ницше, Дж., 185  
Ньютон, И., 97
- О'Киф, М., 163, 168, 171  
О'Киф, М. и Бриз, Н., 163  
О'Киф, М. и Хайд, Б., 34, 84  
Одье, М. и Гюйо, П., 126, 130  
Одье, М. и Дюно, М., 100  
Одье, М. *и др.*, 118  
Оссерман, Р., 185
- Паччоли, Л., 48  
Пеано, Г., 106  
Пенроуз, Р., 42  
Петри, Дж., 155  
Петтигрю, Дж., 134  
Петтифор, Д., 219  
Пирс, П., 32, 73, 123, 136, 206, 208  
Пирсон, У., 10  
Платон, 26, 27  
Полинг, Л., 22, 121, 217
- Полинг, Л. и Марш, Р., 73  
Пристли, Дж., 28  
Прусинкевич, П. и Линденмейер, А., 101  
Птоломей, 29  
Ранганатан, С. *и др.*, 226  
Рао, Р. и Састри, Дж., 225  
Рахманов, Е., Сафф, Э. и Жоу, И., 95  
Рахманов, Е. *и др.*, 95, 151  
Риман, Б., 12, 29  
Робинсон, Р., 94  
Роджерс, С., 213
- Садок, Дж., 142  
Садок, Дж. и Моссеры, Р., 72, 167, 168, 216, 230  
Садок, Дж. и Ривьер, Н., 141, 230  
Самсон, С., 22, 113, 117  
Сафф, Э. и Куйлаарс, А., 150  
Свинтон, Дж., 150  
Сендай, 227  
Сенешаль, М., 30  
Скиллинг, И., 50  
Скотт, Г. и Килгур, Д., 91  
Слоан, Н. *и др.*, 93, 97, 133  
Смит, К., 41  
Стейнхарт, П. и Остланд, С., 80  
Стейнхард, П. *и др.*, 47, 129, 222, 223  
Стессманн, Б., 199  
Стини, Дж., 101  
Стюарт, Я., 95  
Сутгон, Д., 49
- Талис, А. Л., 22  
Таммес, П., 93  
Тамура, Н., 226  
Тарнай, Т., 86, 95  
Тарнай, Т. и Гаспар, З., 94  
Тео, Б. и Занг, Г., 113  
Тернбулл, Д., 227  
Терронес, У., 144  
Терронес, М. и Терронес, У., 39, 143, 144  
Томсон, В. (лорд Кельвин), 31  
Томпсон, Д. В., 31  
Торквато, С. и Стиллингер, Ф., 84  
Торквато, С. *и др.*, 92  
Трюше, С., 40  
Тьюринг, А., 150
- Улам, С., 101  
Уильямс, Р., 206  
Уолтер, А., 137  
Уэллс, А., 86, 156, 157, 173, 176, 205
- Федоров, Е. С., 9, 29, 68  
Фейес Тот, Л., 45  
Фейнман, Р., 16, 229



Ферро, А. и Фортес, М., 168  
Фибоначчи, 48  
Филлипс, Э., 58  
Финни, Дж., 91  
Фишер, В. и Кох, Э., 192, 205  
Фогден, А. и Хайд, С., 195, 198  
Фодерберг, Г., 45  
фон Лауэ, М., 29  
фон Шнеринг, Г. *и др.*, 212  
фон Шнеринг, Г. и Неспер, Р., 210  
Фоулер, П. и Тарнай, Т., 96  
Франк, Ф., 221, 225–227  
Франк, Ф. и Каспер, Дж., 70

Хадсон, Д., 99  
Хайд, С., 185, 209  
Хайд, С. и Андерссон, С., 185, 206  
Хайд, С. и Рамсен, С., 173, 198  
Хайд и др., 185  
Хан, С. и Смит, Дж., 166  
Харгиттайи, М., 151  
Хейлс, Т., 214  
Хеллнер, Э. и Кох, Э., 184  
Хирага, К. *и др.*, 116, 119  
Хиш, Г. и Лавес, Ф., 86  
Хоар, М. и Пал, П., 131  
Хоббс, Л., 161  
Хэгг, Г., 216, 219

Чабот, Б. *и др.*, 184  
Чаллифур, Г., 28  
Чаттопадхай, К. *и др.*, 223  
Черч, А., 145

Шаттсшнайдер, Д., 34, 40  
Шварц, Г., 173, 187  
Шварц, У. и Гомппер, Г., 212  
Шевченко, В. Я., 68  
Шён, А., 190, 199  
Шенг, Г. *и др.*, 229  
Шёнфлис, А., 29  
Шерк, Г., 187  
Шехтман, Д., 219  
Шиндлер, М. *и др.*, 183  
Шипман, П. и Ньюелл, А., 150  
Шрёдингер, Э., 31  
Штёрер, У., 214  
Шубников, А. и Белов, Н., 40

Эйлер, Л., 31, 220  
Элсер, В. и Хенли, С., 83  
Эппельбаум, Дж. и Вейсс, И., 93  
Эпикур, 26

Юм-Розери, В., 217, 218

Янг, К. и Андерсон, С., 127

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

---

- Acrobat Reader 233  
*Acta Crystallographica* 156, 226  
AlCo 128  
 $\lambda$ -Al<sub>4</sub>Cr 226  
Al–Mn 220, 227  
 $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn 226  
 $\alpha$ -Al–Mn–Si 226  
Al–Ni–Co 47
- BASIC 232  
Bucky ball 24
- C(D) 193, 207, 208  
C(H) 193  
C(P) 157  
CaTiO<sub>3</sub> (перовскит) 66  
Cd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> 113  
CLP 190, 192  
 $\delta$ -Co<sub>2</sub>Zn<sub>15</sub> 139  
CorelDraw 233
- FRACTINT 101  
FRD 191, 275
- HAADF (высокоугловое аксиальное темное поле) 214
- I-WP 190
- LAGEOS (LAsEr GEODynamics Satellite) 94
- Mathematica 232  
Mercury (программное обеспечение) 233  
Mg–Zn–Sm 226  
Mg<sub>32</sub>(Al, Zn)<sub>49</sub> 67  
Mg<sub>32</sub>(Zn, Al)<sub>49</sub> 225  
Mg<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Al<sub>18</sub> 179, 181  
MOF-14 183
- Nature* 169, 171  
NaZn<sub>13</sub> 182  
NbO 174, 190
- ОСТО 191, 211  
OpenOffice 233  
Paint Shop Pro 233  
Photoshop 233
- Povray 233  
PowerBasic 232  
Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 183, 184, 208  
PtS 174
- SolidView 233  
Surface Evolver 25, 195, 209, 233
- TEM 214  
Ti<sub>2</sub>Ni 179, 226  
TPMBS Triply Periodic Minimal Balance Surfaces (трижды периодическая минимальная равновесная поверхность) 192, 193, 199  
TPMS Triply Periodic Minimal Surface (трижды периодическая минимальная поверхность) 185, 187, 188, 190, 195, 196, 198, 199, 201, 204, 206, 208, 209, 211
- $\beta$ -W 69, 70, 74, 168  
W<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>C 177, 178  
WI-00 201, 202  
WI-10 202
- Zometool 131  
Zr<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> 74
- $\alpha$ -бор 113  
 $\alpha$ -марганец 215  
 $\alpha$ -спираль 141, 142, 230  
 $\beta$ -кварц 134, 160, 161, 166  
 $\beta$ -кристобалит 66, 160  
 $\beta$ -латунь 217  
 $\beta$ -марганец 230  
 $\gamma$ -единица 179  
 $\gamma$ -латунь 89, 121  
 $\gamma$ -фазы 217
- «Алгоритмическая красота растений» 101  
алмазная сетка 176  
алюмосиликат 160  
«Альмагест» 29  
ананас 145, 147  
антикитерский механизм 26  
аперидическая мозаика 42  
аппроксимант 82  
«Ариабахтия» 213  
архимедовы тела 27, 156



- асимметричная единица 37, 75  
«Атлас структурных типов цеолитов» 162
- бесконечные многогранники 155  
бета-вольфрам 70  
Бирмингемская база данных по кластерам 132  
блок-сополимеры 185, 209  
божественная пропорция 47  
«Божественная пропорция» 48  
бор 62, 66, 67, 112, 175  
борацит 175
- «Введение в геометрию» 32  
вектор Бюргерса 39  
вершинная фигура 155, 157, 158, 169, 171, 177  
вершинный символ 159  
винтовая трансформация 17, 89  
винтовые оси 61, 134  
вложенные многогранники 33, 219  
восьмилучевая звезда (*stella octangula*) 132  
вторичная строительная единица 162  
вытянутый ромбоэдр 80, 111  
вюрцит 159
- «Гармония мира» 27  
гауссова кривизна 54, 195  
геккелит 39  
гексагональная плотная упаковка (ГПУ) 214  
гексагональная симметрия 33, 108, 112  
геликоид 134, 185, 186  
ген 169  
геодезические линии 186, 192  
«Геометрические основы природных структур» 32  
геометрические фигуры 11  
геометрия 28
  - дифференциальная 185
  - неевклидова 28
  - Римана 14

гидрат 160, 163, 206  
гидрат хлор 73, 160, 231  
гиперболическая плоскость 198  
гиперболические пространства 28  
гиперкуб 18, 80, 106  
гиперсфера 18, 28, 72, 142  
гириод 87, 156, 190, 191, 197, 198, 212  
главная кривизна 54  
гранцентрированная кубическая (ГЦК) 62  
граница зерен 96  
графит 39, 56, 144  
графитовые слои 143

группа
  - Коксетера 75
  - Конвея 16
  - Лича 16
  - «монстр» 16

группа рисунка обоев 34  
группа симметрии 37, 40, 53, 60, 87, 134, 140  
группа топологической симметрии (ГТС) 158

«двойная алмазная» поверхность 209  
«двойная алмазная» сетка 187  
«двойной» гириод 212  
декагональный квазикристалл 47, 108, 128, 129, 220, 223  
дельтаэдр Бернала 228  
десятиугольник Гуммельта 45, 47  
дефект Стоуна–Уейлса 39  
дефект упаковки 126  
диаграммы Шлегеля 168  
«Дизайн в природе» 134  
М-дизайн 17  
дисциплинация 71, 167, 168  
дифракция 29  
дифракция рентгеновских лучей 29  
дифференциальная геометрия 185  
ДНК 31  
додекаэдр 26, 50, 72  
додекаэдр Сиамеса 91  
дуальная конфигурация 67  
дуальность 50

евклидово преобразование 136, 137  
L-единица 180  
единица пирохлора 177, 181  
единицы Ковалевского 130

«жадный» алгоритм 12

замошение пространства правильными и полуправильными многогранниками 65  
замошение трижды периодических поверхностей 204  
заполняющие пространство многогранники 168, 207  
зашемленные упаковки 84  
звездчатые многогранники 17, 80, 82, 109, 110  
звездчатые многогранники Кеплера–Пуансо 17  
«звездчатые» многоугольники 50  
зигзаг 143, 144, 164  
золотая спираль 147

- золотое сечение 13, 130, 226  
золотое число 47, 48, 80, 142  
зоноэдр 68
- иерархическая решетка 45  
иерархическая структура 48, 101  
иерархическое разбиение Крамера 111  
иерархия 31, 221  
икосаэдр 26, 37, 50, 70–72, 80, 97, 123–126  
икосаэдрическая симметрия 52, 57, 92, 100, 112  
икосаэдрическая спираль 138  
икосаэдр Маккея 119, 120, 226  
индексы Миллера–Браве 226  
интерметаллиды 182, 217, 225  
ионно-полевая микроскопия 214  
«Искусство измерений» 50, 52
- кагоме 35, 43, 78, 79, 85, 166, 167  
кактус 150, 151  
Калтех 227  
каменные шары времен неолита 27  
канал связи 12  
катеноид 185, 186  
квадратичное поле 13  
квазикристалл 219, 220  
квазипериодичность 130, 223  
квазипростые разбиения 171  
квазиэлементарная ячейка 128, 129  
квантизация 11  
кватернионы 142  
Кембриджская база данных по кластерам 132  
кластер Бергмана 116  
кластер  $\gamma$ -латуни 121  
кластер Маккея 114, 120  
кластер Пирса 123  
кластер Самсона 117  
кластеры 27, 112  
– из икосаэдров 112  
– из тетраэдров и октаэдров 125  
– триаконтаэдрические 130  
клатраты 160, 231  
«клеточный автомат» 10  
«Книга счета» 48  
коленчатый вал 164  
коллаген 90, 142, 230  
кольца 137, 158  
Консорциум теоретических структур 166  
контур снежинки Коха 104, 106  
контур минимальной длины 158, 168  
конусный геликоид 134  
конфигурационная грамматика 101  
конхо-спираль 134
- координационное число (КЧ) 214  
координационные последовательности 158, 159, 171  
координационный многогранник 66  
координация 131  
коробление 150  
кривая Гилберта 102  
кривая дракона 102, 104  
кривая Пеано 106  
кривизна 54  
«Кривые жизни» 134  
кристаллическая система 60  
кристаллография 29  
кристаллоид кругов внутри окружности 86  
кристаллоиды 131  
крыло летучей мыши Шёна 77  
кубическая плотная упаковка 86  
кубооктаэдр 50, 62  
курносый  
– куб 49, 93, 182, 183  
– додекаэдр 49, 93  
КЧ 214
- лабиринт 175  
лабиринтные графы 175  
лед-ХII 163  
логарифмическая спираль 134  
лонсдейлит 164
- магические числа 132  
межатомные связи 216  
Международная ассоциация цеолитов 162  
*Международные таблицы по кристаллографии* 58, 74, 194  
Международный союз кристаллографов 224  
металлическая связь 213, 214  
металлические стекла 227  
метан 160  
«Микрография» 33  
минералогия 224  
минимальные поверхности 77, 185  
– ромбические 195  
– тетрагональные 195  
– тригональные 195  
многогранники Франка–Каспера 228  
многогранник Кельвина 62, 171  
многогранник Коксетера–Петри 176, 199  
многогранник Фриауфа 50, 66, 123  
многогранные геликоиды 134  
многоугольники Коксетера–Петри 173  
многоугольники Петри 175, 176, 207  
множественный катеноид 192  
множество Делоне 30  
модель упаковки кластеров 229



- модуль 77, 78  
модулярная структура 76  
мозаика  
– аперриодическая 42, 80  
– Дюрера с пентагонами 36  
– Пенроуза 32, 42  
– Трюше 40  
– Кеплера 34  
3D-мозаика Пенроуза 82, 109  
«Мозаики и решетки» 49  
моноэдрическое разбиение 39  
музей Ашмолеан, Оксфорд 28  
мячи для гольфа 94
- наноквазикристаллы 227, 230  
нанокристаллы 229  
наномир 10, 14  
нанотрубки 143  
нанотрубки дисульфида 144  
неевклидова геометрия 28  
номенклатура Германа–Могена (Г–М) 58  
нуклоны 132
- «О природе вещей» 26  
«О росте и форме» 31  
область Вороного 67  
область Дирихле 67  
обобщенная кристаллография 30, 222  
объемно-центрированная кубическая (ОЦК)  
решетка 64  
объемно-центрированная кубическая (ОЦК)  
сетка 176  
объемные металлические стекла 93, 227  
однородные сетки 156  
октаэдрическая спираль 136  
оптимальный код 14  
орбифолд 38, 75  
отображение Гаусса 195  
отображение равных площадей 153
- палладий 229  
пара  $G$ – $H$  192  
параллелограмм 34  
параллелоэдры 68  
параллелоэдры Федорова 68  
Парижская академия наук 28  
паулингит 22  
пена с наименьшей площадью 231  
пентагональный додекаэдр 18  
пентасетка 43  
переплетенные сетки 172, 173  
периодическая тетраспираль 138  
периодичность 9  
– двумерная 34
- перовскит 66  
пильные цепи 164, 165  
пироклор 177  
платина 214  
платоновы тела 26  
плетеная модель 44  
плоская точка 195  
плотная упаковка 33, 89, 99, 213  
– «сверху–вниз» 15  
– «снизу–вверх» 15  
плотные случайные упаковки 90  
поверхности  
– уровня 210  
– Шёна 190  
 $D$ -поверхность 187  
 $H$ -поверхность 190  
 $H$ -поверхности Шварца 173  
 $P$ -поверхность 54, 187  
поверхность  
– Коста 187  
– Ферми 209  
– Шерка 187  
подсолнечник 145, 146  
«ползущая змея» 107  
полиморфизм 215  
полином Эрмита 14, 17  
полисетки 176, 177  
политетраэдрические структуры 71  
политоп 72, 141, 167  
полуправильные многогранники 27, 33, 61  
порождающий участок 187, 192  
последовательность упаковки 125  
последовательность Фибоначчи 47  
постоянная средняя кривизна 209  
потенциал Леннарда–Джонса 131  
правила инфляции 43, 106  
правило согласования 42, 106  
правильная система точек 15  
правильные многоугольники 35, 38  
представление Пуанкаре 198  
преобразование  
– Бонне 186, 195  
– Гаусса 196  
– Фурье 209
- принцип  
– беспорядка 228  
– наименьшего действия 16
- проблема  
– Плато 185, 209  
– Таммеса 93, 95
- проекция 13, 18, 80, 109  
пространственное мероопределение 12  
пространственные группы 29, 38, 58  
псевдокрыло летучей мыши 77

- пятичленные кольца 120, 126  
 пятиугольный додекаэдр 72  
 пять элементов (пятая сущность) 27
- равновесная (уравновешенная) поверхность 40  
 равноугольная спираль 134  
 разбиение пространства 34  
 разбиения Аммана 109  
 разветвленный катеноид 192  
 рациональные аппроксиманты 225, 226  
 рентгеновской дифракционная картина Де-Бая—Шеррера 214  
 решетка 34  
 решетка с перестановкой ячеек 40  
 решетки Браве 58  
 решеточный комплекс 69  
 риманова геометрия 14  
 ромашка 145, 146, 147  
 ромбическая мозаика 43, 44  
 ромбический
  - додекаэдр 51
  - икосаэдр 81, 109
  - триаконтаэдр 32, 51, 82, 110
- самоорганизация 9, 10, 22  
 самопересечение 186, 190, 199  
 самоподобие 102, 134  
 связность 88, 204  
 сдвоенный икосаэдр 113, 114, 128  
 седловидные многогранники 175, 203, 206  
 семиугольники 38, 55, 163  
 D-сетка 73, 158, 168, 176, 177, 178  
 сетка
  - Уэллса (10,3)-а 87, 158, 208
  - Уэллса (10,3)-b 157
  - Уэллса (8,3)-с 164, 165, 173
  - Уэллса 6.82 175
- сетки 34
  - Аммана 43, 48
  - дисклинации 72
  - многогранников 68, 175
- силикаты 160, 206  
 символ Делане 169, 170  
 символы Германа—Могена 58  
 симметрия относительно фиксированной точки 58  
 симметрия пятого порядка 44, 108, 213, 221, 223  
 симплекс 14  
 L-система 101  
 система построения «Universal Node» 131  
 системы Линденмейера 101  
 скалярное произведение 14
- слоенные решетки 15  
 сложные интерметаллиды 216, 226  
 случайные мозаики 49  
 смещение Клиффорда 142  
 снежинка 104, 106  
 содалит 155, 160, 162  
 сопряженная поверхность 186, 196  
 сосновая шишка 145, 146  
 спиралевидное замощение Водерберга 46  
 спиралевидное распределение на сфере 150  
 спиралеобразные структуры 134  
 спирали белка 230  
 спираль 89, 134, 141
  - Архимеда 203
  - Бердия—Коксетера 89, 132, 135, 230
  - Коксетера 17, 89
  - Фибоначчи 147, 148
- спиральные структуры 134, 140  
 спиральный филолотаксис 145  
 сплавы 68, 112, 124, 179, 216, 224  
 сплюснутый ромбоэдр 80, 109  
 стеллейшен 17, 18  
*«Структура природы есть стратегия для дизайна» 32*  
 структурная химия 9, 10  
 структурные факторы 209  
 суперкластер «i13» 113  
*«Сферы» 29*  
 сферические коды 14, 93  
 сферические разбиения 49  
 сферический кристалл 96
- «Тайны Вселенной» 33*  
 твердые растворы 217  
 теорема Гаусса—Бонне 54  
 тетрагеликоид 89  
 тетраэдры, связанные вершинами 160  
 топологическая классификация разбиений 168  
 топологические инварианты 158, 169  
 топология 29, 53, 211
  - плоских разбиений 38
- точечные группы 37, 58  
 точка ветвления 195, 201  
 транзитивный 51  
 трансляции 34, 58  
 трехгранник 208  
*«Трехмерные сетки и многогранники» 156*  
 триаконтаэдр 32, 51  
 триаконтаэдр Полинга 18, 116, 118  
 триангулированные цилиндрические многогранники 140



- трижды периодические минимальные равновесные поверхности (TPMBS) 192  
трижды периодические поверхности 55, 185, 195, 204, 209  
тройная периодичность 30, 58  
углеводороды 160  
углеродные нанотрубки 39, 143  
узловые поверхности 210, 212  
упаковка  
– гексагональная плотная (ГПУ) 214  
– кругов 84, 93  
– кругов на сферической поверхности 93  
– кубическая плотная 213  
– многогранников 61, 62, 64, 66, 123  
– неодинаковых шаров 97  
– низкой плотности 87  
– случайная 90  
– стержней 78, 100, 138  
– Хиша—Лавеса 88  
– шаров 84, 87, 90, 97  
упаковки сфер 213  
усечение 50, 62, 174  
усеченный куб 50, 64  
усеченный октаэдр 50, 61, 64, 117, 172  
усеченный тетраэдр 50, 62, 66  
R-фаза 118, 130  
фаза T2 225  
фазы  
– внедрения 219  
– Лавеса 70, 99, 217, 219  
– Франка—Каспера 17, 71, 124, 167, 225  
– Фриауфа—Лавеса 66, 70, 123, 168  
– Хэгга 217, 219  
– Цинтля 217  
– Юма—Розери 217, 225  
фаязит 162  
филлотаксис 134, 145, 151  
флюорит 217  
фрактальные кривые 101, 102  
фуллерены 54, 55  
фундаментальная область 10, 37, 199  
фундаментальные конфигурации 14, 18  
фундаментальные нанокластеры 10  
фундаментальные участки 194, 198  
функция Вейерштрасса 186, 187, 190, 195  
характеристика Эйлера 205  
n-цветная решетка 40  
«Цветная симметрия» 40  
цветная симметрия 39  
цеолит 64, 160  
– CAN 164  
– FAU 156, 175  
– FER 166  
– LTA 64, 162, 176  
– MFI (ZSM-5) 162  
– MTT 162  
– OFF 165  
– STT 162  
цилиндрическая гексагональная решетка (ЦГР) 151  
цинковая обманка (ZnS) 159, 176  
«черепашья графика» 101  
четырехлучевая звезда (*stella quadrangula*) 121  
четырнадцатигранник 214  
числа Фибоначчи 48, 134, 145  
число Менделеева 219  
чистые металлы 214  
«Что такое жизнь?» 31  
шаровые упаковки более высокой размерности 92  
шаровые упаковки малой плотности 87  
шварцит 55, 205  
шехтманит 114  
эквипотенциальные поверхности 209  
«Эклектика» 8  
экстремальная геометрия 17  
электронная микроскопия 31, 214, 223, 230  
электроотрицательность 215, 217  
элемент *i*3 126, 127  
элементарная ячейка 9, 18, 30, 34, 37, 62, 122, 160, 165, 187, 188, 191  
ячеистая структура 61

Учебное издание

*ЛОРД Эрик Энтони  
МАККЕЙ Алан Линдсей  
РАНГАНАТАН Сриниваса*

## **НОВАЯ ГЕОМЕТРИЯ ДЛЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Редактор *Н.Б. Бартошевич-Жагель*  
Оригинал-макет: *О.А. Пелипенко*  
Оформление переплета: *А.В. Андросов*

Подписано в печать 30.07.2010. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 22. Уч.-изд. л. 23,5. Тираж 100 экз. Заказ № 1187

Издательская фирма «Физико-математическая литература»  
МАИК «Наука/Интерпериодика»  
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90  
E-mail: [fizmat@maik.ru](mailto:fizmat@maik.ru), [fmlsale@maik.ru](mailto:fmlsale@maik.ru);  
<http://www.fml.ru>

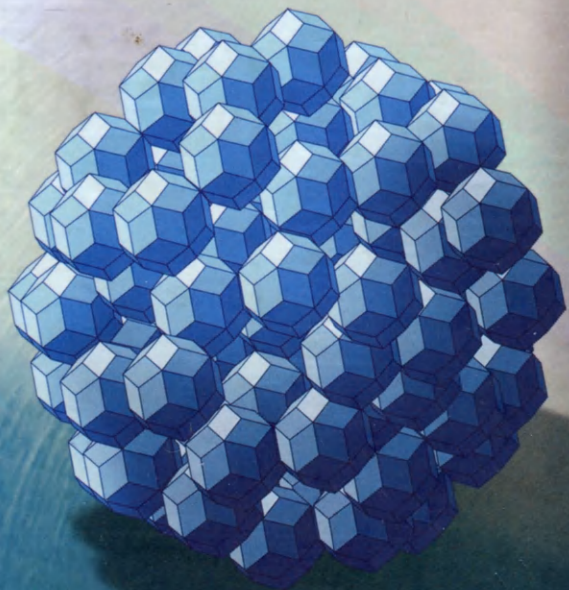
Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»  
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 978-5-9221-1243-7



9 785922 112437





PVS 675.00